Ep.6.7

ISSN 0136-3549 0203-9710

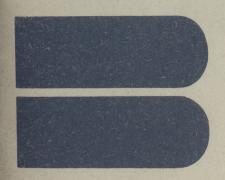
TPI 183

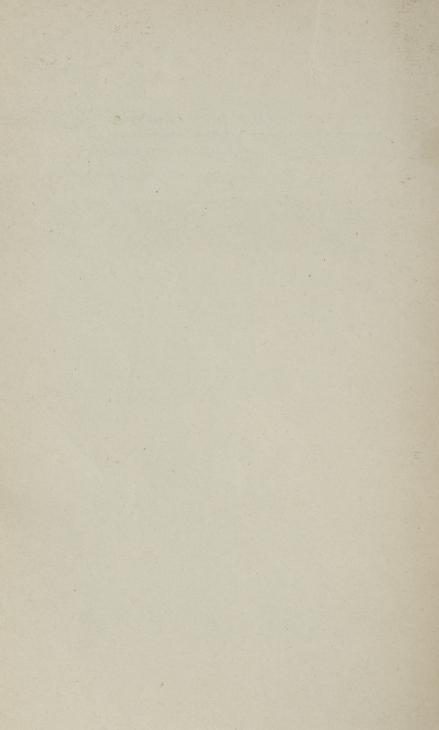
TALLINNA
POLÜTEHNILISE INSTITUUDI
TOIMETISED

548

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ







TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Изучение золы сланца-кукерсита XII

Под общей редакцией засл. деятеля науки и техники ЭССР, доктора техн. наук, профессора В.Х. Кикаса



С Таллинский политехнический институт, 1983

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED TPYJH TALJUHCKOFO NOJUTEXHUYECKOFO UHCTUTYTA

УДК 666.944.2I:666.9.0I9.3 Х.Ф. Йоон, В.Х. Кикас

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ РАЗНЫХ ФРАКЦИЙ ЗОЛ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ЗОЛОПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Рациональное использование летучих сланцевых зол в промышленности строительных материалов основывается на методе их селективного использования в виде фракций, каждая из которых обладает определенным составом и комплексом физических и вяжущих свойств. Из этих фракций могут быть составлены смеси для изготовления тех или иных строительных материалов, обладающих заданными свойствами. По такому же принципу должны использоваться и золы других твердых топлив каменных и бурых углей.

В директивах XXУI съезда КПСС большое внимание уделено возведению огромных производственных комплексов в северных районах нашей страны. В этих комплексах будет использовано много бетонных сооружений, при возведении которых очень важно обеспечить экономию вяжущего. Одним из путей экономии вяжущего может служить замена части цемента в бетоне золой или применение золопортландцементов. Учитывая, однако, суровые условия эксплуатации, к бетонам предъявляются повышенные требования, в основном, в части морозостойкости.

Поэтому проблема обеспечения морозостойкости золопортландцементных бетонов в настоящее время особенно актуальна.

В данной статье рассматривается морозостойкость золопортландцементых бетонов при добавлении к цементам зол в
виде разных фракций. В исследовании применялись фракции
разных по происхождению зол твердых топлив - каменного и
бурого угля, а также горючего сланца-кукерсита, химический
состав которых приводится в табл. І. Из таблицы видно, что
применялись как основные золы (зола сланца-кукерсита и назаровского бурого угля), так и кислые золы (зола подмосков-

ного бурого угля, сжигаемого на Щекинской ГРЭС, отличается повышенным содержанием $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ и пониженным содержанием $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$.

С практической точки эрения необходимо знать как хими-ческий, так и фазовый состав золы.

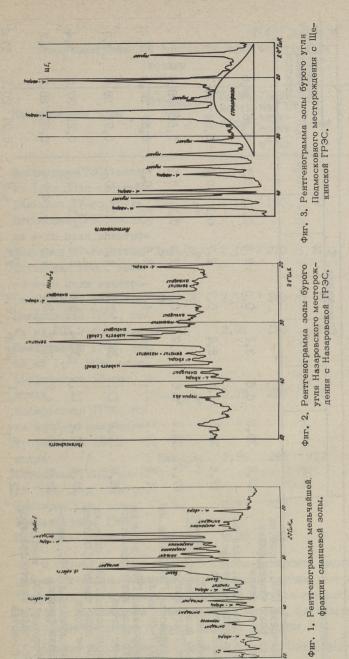
Минералогический состав зол определялся качественным анализом на рентгеновском диффрактометре ДРОН-I. Поскольку рентгенограммы разных фракций рассмотренных зол значительно не различались, здесь приводятся наиболее характерные для каждого типа зол рентгенограммы (фиг. I-3).

 Φ азовый состав золы Щекинской ГРЭС типичен для каменноугольных зол, полученных при высоких температурах сжигания – на рентгенограммах преобладают линии α -кварца и муллита.

Минералогический состав основных зол более разнообразен - в назаровской золе кроме малоактивного ∝-кварца и геметита содержатся и активные фазы - свободная известь и ангидрит, а в сланцевой золе к ним добавляются клинкерные минералы и активная стекловидная фаза, а также нерастворимый в 3 %-ной НСІ высококремнеземистый остаток, который в присутствии активизаторов способен вступать в реакции. Фазовый состав фракций сланцевой золы изучен В.Х. Кикасом, Э.Ю.Пиксарвом, В.Э. Нурм [I] и здесь подробнее не рассматривается.

Гранулометрический состав зол приведен в таблице 2. Из таблицы видно, что разные фракции щекинской золы имеют колеблющиеся в широких пределах удельную поверхность и параметры зернового состава — d₉ и σ. Это обусловлено тем, что в первых полях электрофильтров улавливаются более крупные частицы, а также частицы, в которых преобладают тяжелые соединения. Поэтому зола, полученная из 3-го поля, более однородна. В то же время, фракции назаровских зол не различаются так значительно по гранулометрическому составу, что, видимо, обусловлено более однородным составом выходящей из топки золы. Исключение составляет зола НазуЦ, которая получена с общей течки блока БЦУ 7-го котла и характеризует свойства всей летучей золы.

Изменения гранулометрического состава вышерассмотренных зол не сопровождаются существенными изменениями их химикоминералогического состава.



Химический состав фракций тверцых топлив

Наименование золи			Con	Содержание, %	6, %					
Sio ₂ A	11203	Si02 AL203 Fe203 CaO MgO SO3 K2O Na20	000	мво	503	K20	Na20	п.п.п	нераст—са ^{осв} П.П.П. воримый остаток	aoca
47,8 35,3 6,6	5,3	9,9	3,1	9.0	0,6 2,6 0,I	1,0	1,0	0,46	0,46 79,5	1
47,4 3	4,5	34,5 6,5	3,2	0,7	2,7	1°0	I,0	0,64	0,64 78,4	1
47,0 35	35,9	9,9	3,2	0,7	2,8	1,0	1,0	99,0	78,9	1
3I,3 IO	0,01	I2,8	38,0	4,4	2,6		0,5	0,65	32,4	5,2
36,8 II	6,II	11,2	11,2 32,1	3,2	4,6	4,6 0,2 0,2	0,2	16,0	38,4	4,9
35,4 IC	7,01		33,4	3,6	5,5	I,0 I,0	1,0	0,21	37,2	5,4
32,8 IO	10,5	4,2	32,2	2,7	9,6		4.7	0,05	28,7	8,7
32,4 IC	3,5	10,2 4,1	35,6	35,6 2,6	4,6		4,8	90'0	0,06 20,2	17,6

Таблица 2

Гранулометрический состав фракций зол твердых топлив

Наименование золы	Обозначе- ние	Плот- ность, г/см ³		d _s	Неодно- родності зерново- го со- става
Щекинская ГРЭС, зола из I-го поля электрофильтров I7-го котла Щекинская ГРЭС, зола	Щек _{І7} Э _І	2,12	190	40	1,43
из 2-го поля электро- фильтров 17-го котла Щекинская ГРЭС, зола из 3-го поля электро-	Щек ₁₇ 3 ₂	2,16	270	22	1,20
фильтров I7-го котла Назаровская ГРЭС, зо-	Щек ₁₇ 3 ₃	2,17	378	13	1,03
ла из БЦУ 7-го котла Назаровская ГРЭС, зо- ла из I-го поля элек- трофильтров I3-го	НазуЦ	2,92	156	25	1,23
котла Назаровская ГРЭС, зо- ла из 3-го поля элек- трофильтров ІЗ-го		2,79	258	16	1,15
котла Эстонская ГРЭС, зола	100	2,90	298	12	0,95
из 3-го поля электро- фильтров I-го котла Прибалтийская ГРЭС,	9197	2,77	355	9	0,92
мельчайшая фракция	Приб Эм	2,76	385	7	0,82

В случае же золы горючего сланца-кукерсита разные фракции имеют сильно различающийся фазовый состав, так как минеральная часть сланца слагается из двух различных компонентов — карбонатной и терригенной частей, благодаря чему СаО концентрируется в более крупных фракциях [2].

Однако используемая сланцевая зола с Эстонской ГРЭС имеет повышенное содержание СаО_{СВ} (17,6 %) при довольно вы-

сокой удельной поверхности (355 м²/кг). Такая зола была выбрана с целью выявления влияния содержания и характера распределения наиболее опасного компонента основных зол - свободной извести на морозостойкость золопортландцементных бетонов. Разное содержание свободной извести в цементе достигалось введением в цемент разных количеств добавок - 15; 22,5; 30 и 45 %. В связи с этим, содержание СаО_{св} в цементе колебалось от 0,8 до 8,1 %. Такие же количества добавок вводились и при использовании назаровских и щекинских зол.

Для изготовления цементов использовался клинкер рядового производства завода "Пунане Кунда" со следующим минералогическим составом: $C_3S - 55\%$; $C_2S - 20\%$; $C_3A - 8\%$; $C_4AF - 10\%$ при содержании K_2O I,2% и SO_3 I,0%.

Цементы изготавливались в лабораторной шаровой мельнице совместным помолом предварительно размолотого до удельной поверхности 170 +10 м2/кг клинкера и добавок в течение 50 минут. Удельная поверхность клинкерной части портландцемента составила 280 +10 m²/кг, а параметры зернового состава - медианный размер частиц и неоднородность зернового состава - соответственно 18 мкм и 1,22. К цементу с добавками фракций щекинской и назаровской золы во время помола добавлялся гипс в таком количестве, чтобы содержание SO3 в цементе в расчете на его активные компоненты составило 3,0 %, причем в первом случае зольный компонент к активным компонентам не относился, а во втором относился. Морозостойкость бетонов определялась на мелкозернистых бетонах, состава І:3 (цемент:песок), изготовленных с использованием песка карьера Мяннику с Мко = 2, I, при расплыве конуса раствора на встряхивающем столике (ГОСТ 310.4-76) - 130 +3 мм. Время уплотнения бетонов составило 100 с. твердели во влажных условиях при +20 °C.

Морозостойкость при -20 и -50 °C определялась по ГОСТ I0060-76 с использованием призм размерами 40 х 40 х I60 мм с реперами на торцах, твердевших при I00 %-ной влажности при 20 °C в течение 28 суток. Испытания проводились в термоклаве с принудительной циркуляцией "Нема I000". За критерии морозостойкости принимались снижение динамического модуля упругости на 25 % и остаточные деформации 2 мм/м.

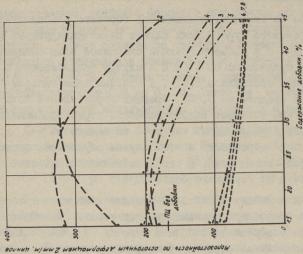
Прочность и структура пористости у бетонов определялись с помощью трехстадийного насъщения по методу Г.И. Горчакова [3], а также ртутной порометрии. Полученные данные приведены в таблице 3.

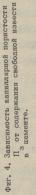
Как видно из таблицы, фракции зол горючего сланца-кукерсита и назаровского бурого угля служат пластифицирующими добавками. Каждые 5 % добавки фракции сланцевой золы снижают В/Ц бетона в среднем на 0,01 (В/Ц в случае бездобавочного портландцемента составляло 0,51), а при введении назаровской золы — в среднем на 0,005. Фракции буроугольной золы с Щекинской ГРЭС повышают водопотребность портландцементов — В/Ц повышается в среднем на 0,01 на каждые 10 % добавки. Рост водопотребности в этом случае обусловлен пористой структурой частиц золы, а также повышенной тонкостью и неоднородностью их зернового состава.

Бетоны на цементах с добавкой фракции сланцевой золы (СэЩ) имеют пониженную капиллярную пористость [4]. Однако с увеличением содержания свободной извести в цементе выше 3,5...4 % капиллярная пористость начинает возрастать. Это обусловлено образованием сети микротрещин в структуре бетона вследствие чрезмерного расширения, вызванного гашением избыточного количества свободной извести. Снижение прочности и модуля упругости в результате гашения избыточного количества свободной извести отмечалось и в ранее проведенных исследованиях [2]. С учетом этого были установлены и пределы содержания добавки золы в цементе, а также максимальное содержание СаО_{СВ} в золе — 12 % (РСТ ЭССР 213—78).

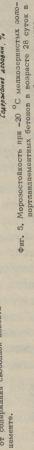
Влияние содержания свободной извести в цементе на капиллярную пористость СзПЦ-бетонов приведено на фиг. 4. Данная зависимость выражается уравнением регрессии $\Pi = 0.72C^2 - 4.98C + I0.64$, при коэффициенте корреляции $\Gamma = 0.9I$, где Π_3 - капиллярная пористость, % и C - содержание CaO_{CB} , %.

Изменение морозостойкости при -20 °C в зависимости от содержания добавки золы в цементе приводится на фиг. 5. Следует отметить, что морозостойкость в оценке по снижению $E_{\rm д}$ на 25 % и по остаточным деформациям практически совпадает и здесь приводится морозостойкость по последнему критерию. Морозостойкость бетона на бездобавочном портландцементе (ПЦ) составила 165 циклов. Морозостойкости бетонов на сланцезольных портландцементах различаются в зависимости от содержания $CaO_{\rm CB}$ в цементах. В случае золы с Прибалтийской ГРЭС





Садержание СООСЬ В цененте, %



1 – Сэпц с приб \Im_{M} , 2 – Сэпц с $\Im_{1}\Im_{7}$, 3 – Бэпц с на $\Im_{1}\Im_{3}$, 4 – Бэпц с на $\Im_{1}\Im_{3}$, 5 – Бэпц с на $\Im_{7}\Pi_{1}$, 6 – Кэпц с шек $_{1}\Im_{3}$, 7 – Кэпц с шек $_{1}\Im_{2}$, 8 – Кэпц

зависимости от содержания добавки в цементе.

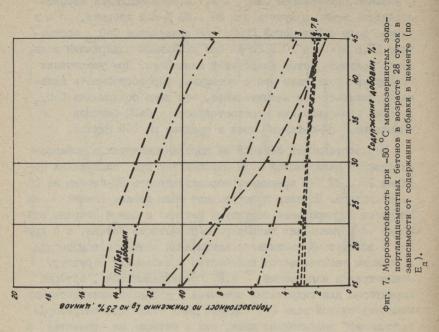
HORMARAHOR MOPRETOCTS (T > 100HM), % 01 OBSEMA

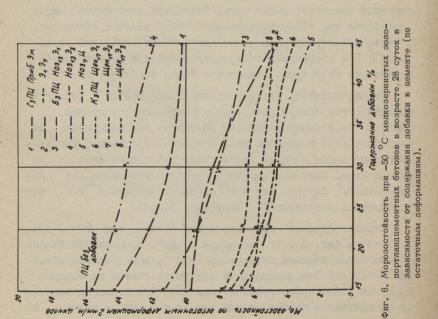
с меньшим содержанием CaO_{CB} - 8,7 %, максимальную морозостойкость можно получить при 30...33 %-ной добавке, а в случае золы с Эстонской ГРЭС, где содержание CaO_{CB} составляло I7,6 % — при 20...23 %. При указанном содержании золы можно получить бетон наибольшей плотности. При увеличении содержания золы выше этого оптимума, морозостойкость начинает снижаться тем значительнее, чем выше содержание CaO_{CB} в золе. Максимальная морозостойкость у СзПЦ-бетонов в сравнении с ПЦ-бетоном выше в среднем на I50 циклов.

Морозостойкость бетонов на портландцементах с добавками фракций назаровской золы максимальна при содержании добавки 15...20 % и превышает морозостойкость ПЦ-бетона на 25 ...35 циклов. Добавка буроугольной золы двояко влияет процессы формирования структуры бетона: с одной стороны, снижение В/Ц уменьшает капиллярную пористость бетона, а с другой - вследствие частичного вступления зольного компонента в реакцию увеличивается количество ослабляющих структуру концентратов напряжений - т.н. "переходных зон", которые характерны для гидратации цементов с добавкой низкоактивной каменноугольной золы [5]. Однако доля этих "концентраторов напряжений" значительно ниже, чем в бетонах на цементах с добавкой каменноугольной золы, благодаря заполнению части переходных зон продуктами реакции между золой и клинкером, а также некоторому расширению при гашении свободной извести [4]. При увеличении содержания добавки в цементе до 45 % ослабление структуры становится более значительным.

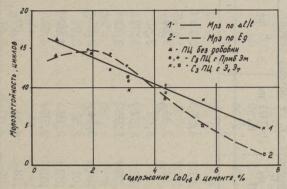
Морозостойкость бетонов на портландцементах с добавкой фракций буроугольной золы подмосковного месторождения (Щек₁₇3) ниже морозостойкости ПЦ-бетона при испытании во всех возрастах в среднем на 100 циклов. При этом с увеличением содержания добавки морозостойкость существенно не уменьшается. Снижение морозостойкости обусловлено как увеличением В/Ц бетона, так и повышением содержания т.н. "концентраторов напряжений" в структуре бетона.

Морозостойкость мелкозернистых бетонов при -50 °C приводится на фиг. 6 и 7. Как видно из фиг. 6, морозостойкость золопортландцементых бетонов при -50 °C ниже морозостойкости ПЦ-бетона. Как показано в следующей статье настоящего сборника [61], морозостойкость при -50 °C, в основном зависит от содержания в бетоне мелких пор (r < 5 нм), а также от





модуля упругости и прочности бетона. В более неблагоприятных условиях находятся бетоны, имеющие мелкопористую структуру или низкие показатели прочности и модуля упругости. СзПЦ-бетоны имеют пониженную морозостойкость в основном изза повышенного содержания в них мелких пор; с увеличением содержания добавки свою отрицательную роль начинает играть и свободная известь.



Фиг. 8. Влияние содержания свободной извести в цементе на морозостойкость сланцезольно-портландцементных бетонов при -50 $^{\circ}\mathrm{C}_{\bullet}$.

Из фиг. 8 видно, что на морозостойкость при -50 °C большое влияние оказывает содержание в цементе свободной извести. При оценке морозостойкости по остаточным деформациям морозостойкость при увеличении содержания СаО в цементе линейно снижается, а при оценке морозостойкости по снижению Е, при более низких содержаниях СаО (до 3 %) наблюдается повышение. При более высоком содержании свободной извести наблюдается резкое снижение морозостойкости, что указывает на более значительное влияние СаОсв на снижение модуля упругости бетона, чем на рост остаточных деформаций. Это вызвано изменением характера влияния внутренних напряжений на модуль упругости бетона. При содержаниях СаО до 3 % внутренние напряжения еще не преобладают над упруговязкими свойствами бетона, от которых зависит способность к релаксации возникающих при переходе воды в лед напряжений. Однако при более высоких содержаниях СаО внутренние напряжения становятся более значительными, а вязкость цементного камня в случае СэПЦ, о котором говорится и в следующей статье настоящего сборника [6], возрастает в меньшей степени.

Свойства мелкозернистых бетонов в возрасте 28 суток

		Пиот	Thomas Mile	Пототоп	Company Company mo b moomorano	0.000	X
11	11/0	прочнос	TD, MILE	HODNCLOC	rb, % or oube	Ma OCTOHA	
Цемент	р/д	при из-	при из- при	< IO HM	IO-100 HM	> IOO HM	условно замкн.
		1.NOE	Сжатии	$\Pi_{\mathbf{I}}$		113	Пу.з.
. I	2	3	4	5	9	4	8
К-І + гипс	0,51	7,6	48,3	5,0I	4,61	5,26	1,00
Кл + 15,0 % Приб	0,47	8,0	52,0	5,24	3,86	3,84	1,13
Kn + 22,5 %"	0,46	8,2	54,9	5,88	3,03	3,62	1,28
Kn + 30 % "	0,44	8,3	56,8	2,96	2,37	3,32	1,56
Kı + 45 %"	0,43	8,3	57,4	2,98	1,96	3,37	I,74
Kr + 15 % 3737	0,47	1,8	53,1	5,76	3,34	3,51	1,30
KI + 22,5 %"	0,46	8,I	54,8	10°9	2,52	3,99	I,49
Kr + 30 % "	0,45	7,8	52,7	6,28	2,18	4,32	1,82
Kı + 45 % "	0,44	7,4	9,13	6,31	2,16	4,98	1,85
Kr + 15 % Ha3 ₁₃ 3 ₁	0,50	7,6	49,0	5,18	4,33	5,07	1,07
	0,49	7.7	48,6	5,22	4,07	10°5	60°I
Kn + 30 % "	0,48	7,4	48,4	5,34	3,48	4,89	81,1
Kr + 45 % "	0,47	7,3	47,0	5,30	3,56	5,12	96,0

					Trown Hoder	the same and the s	The second secon
I	2	3	4	5	9	7	8
15 %	0.50	8,0	51,4	5,46		5,02	1,10
+ 22.5 % "	0.49	8.I	52,6	5,57		4,88	I,14
	0.48	7.7	50,2	5,72	3,05	4,61	I,24
+	0,47	7,5	49,7	5,59		4,99	I,04
+ 15	0.49	7.8	50,7	5,48	3,78	5,09	I,I2
22.5	0.48	8,0	51,2	19,6	3,43	5,02	1,16
+ 30 %	0.47	7,3	49,2	5,84	3,23	4,84	1,21
	0,46	7,I	48,I	2,67	3,36	5,17	60°1
+ 15 %	0.53	7,I	44,7	5,08	4,09	10°4	96'0
+ 22	0,53	7,0	43,2	5,06	4,31	7,52	16.0
+ 30 %	0.54	6,8	41,6	5,03	4,89	7,94	18°0
Kn + 45 % "	0,55	5,8	29,8	4,97	5,08	8,72	0,62
Ки + 15 % ШектиВо	0.52	7.2	45.I	4.98	3,94	6,72	96,0
+ 22	0,53	7,1	43,0	4,93	4,20	10°2	0,94
+ 30 %	0,53	6,8	40,0	4,87	16,4	7,39	0,85
+	0,54	1,9	31,0	4,72	10°5	8,44	69.0
Кл + 15 % ШектиЭэ	0,5I	7,3	46,2	4,82	4,16	61.9	1,02
+ 22	0,52	7,1	44,7	4,71	4,42	6,29	96.0
Ka + 30 % "	0,52	6,9	42,6	4,6I	4,90	6,41	16'0
+ 45	0,53	6,2	32,8	4,54	5,56	7,51	0,78

Большие различия в морозостойкости золопортландцементов с добавкой фракции буроугольной золы с Назаровской ГРЭС (БэПЦ), очевидно, объясняются различиями в их деформативных свойствах — модулях упругости и предельной растяжимости.

В то же время бетоны на золопортландцементе с добавкой фракций зол подмосковных бурых углей (КэЩ) имеют примерно одинаковую морозостойкость, что объясняется аналогичностью их структуры, вследствие медленной активизации зольного компонента.

Выводы

- 1. Оптимальная добавка сланцевой золы с точки зрения обеспечения максимальной морозостойкости зависит от содержания, а также распределения свободной извести в золе то есть от модуля качества золы. Оптимальным содержанием ${\rm CaO}_{\rm CB}$ в цементе для обеспечения максимальной морозостойкости по данным настоящего исследования можно считать 3,0...3,5 %. Такое содержание ${\rm CaO}_{\rm CB}$ в цементе достигается введением добавки мельчайшей фракции сланцевой золы в количестве 30... 33 %. Если содержание ${\rm CaO}_{\rm CB}$ в золе увеличивается (зола ${\rm CaO}_{\rm CB}$), оптимальная добавка золы будет соответственно понижаться, и в данном конкретном случае составит 20...23 %. При этом удельная поверхность золы должна быть выше 350 м $^2/{\rm kr}$.
- 2. Оптимальная добавка назаровской буроугольной золы зависит в основном от зернового состава и активности золы. В данном случае оптимальным оказалось добавление I5...20 % золы в виде отдельных фракций или I0...I5 % циклонной (общей) золы. Таким образом, при использовании золы в виде фракций допускается большая добавка, при которой можно обеспечить максимальную морозостойкость.
- 3. Зола подмосковных бурых углей неэффективна в качестве добавки к портландцементу из-за ее повышенной водопотребности.
- 4. Бетоны на сланцезольном портландцементе при оптимальном содержании добавки имеют при -20 °C в среднем на 150 циклов более высокую морозостойкость в сравнении с бездобавочным портландцементом. Бетоны на портландцемен-

те с добавкой фракций золы назаровского бурого угля имеют несколько повышенную — на 25...35 циклов, морозостойкость, а бетоны на портландцементе с добавкой фракций зол подмосковного месторождения — на 80...100 циклов пониженную морозостойкость в сравнении с бетоном на бездобавочном портландцементе. Морозостойкость бетона на бездобавочном портландшементе составила — 165 циклов.

Литература

- I. Кикас В.Х., Нурм В.Э., Пиксарв Э.Ю. О характере гидравлической активности сланцевых зол. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 308, с. 43-63.
- 2. К и к а с В.Х. Изучение и применение сланцезольных цементов. Дис. доктора техн. наук. Таллин, 1973. 43 с.
- 3. Горчаков Г.И. Состав, структура и свойства цементных бетонов. М., Стройиздат, 1976. 49 с.
- 4. Й о о н Х.Ф. Изучение структуры пористости мелкозернистых золопортландцементных бетонов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 541, с. 15-24.
- 5. Энтин З.Б., Яшина Е.Т., Лепешенкова Г.Г., Рязанцева Н.З. О гидратации и твердении цементов с золой. — В кн.: УІ Международный конгресс по химии цемента (Москва 1974). М., Стройиздат, 1976, т. 3, 95 с.
- 6. Й о о н Х.Ф. Механизм разрушения золопортландцементных бетонов при попеременном замораживании и оттаивании. - См. наст. сб., с. 19-35.

The Influence of Additives of Fly-Ashes Fractions of Solid Fuels on the Frost Resistance of Fly-Ash Portland Cement Concretes

Summary

The possibility of using various fly-ash Portland cements in concretes of high frost resistance was examined.

For each fly-ash an optimum amount of the additive was found at which maximum frost resistance was obtained.

The highest frost resistance was obtained while using oil-shale fly-ash Portland cement. The frost resistance of concrete of this type exceeds that of the concrete based on ordinary Portland cement by 150 cycles approximately.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.9.019.3

Х.Ф. Йоон

МЕХАНИЗМ РАЗРУШЕНИЯ ЗОЛОПОРТЛАНДИЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ПРИ ПОПЕРЕМЕННОМ ЗАМОРАЖИВАНИИ — ОТТАИВАНИИ ПРИ −50 °C

В статье рассматривается влияние структурных параметров бетона — упруговязких свойств матрицы и структуры пористости на процессы разрушения бетона под действием попеременного замораживания и оттаивания. Возникающие в бетоне деформации связываются с фазовым переходом воды в лед в предположении, что основными факторами, вызывающими напряжения, являются гидравлическое давление и миграция влаги. Способность материала релаксировать возникающие напряжения зависит от его упруговязких свойств — модуля упругости, предельной растяжимости и прочности.

Процессы, происходящие в ходе цикла замораживаниаоттаивание, изучались на мелкозернистых бетонах, изготовленных на базе сланцезольного портландцемента СэЩ и
портландцемента с добавкой каменноугольной золы (КэЩ), а
в качестве эталонов использовались портландцемент (ПЦ) и
сульфатостойкий портландцемент Вольского цементного завода (Сульф. ПЦ). Для изготовления цементов применялись алитовые и алитово-алюминатные клинкера, полученные с 4-х заводов (см. табл. I)

Таблица I Химико-минералогический состав клинкеров

Наименование	Обозна-		C	одержа	ание %	-	70100
завода	чение	C35	C2S	C ₃ A	C ₄ AF	K20	503
"Пунане Кунда	" KI	56	ZI	8	IO	0,6	0,8
Рижский	KII	56	19	4	16	0,2	0,2
Шуровский	KIII	59	21	15	3	0,1	0,1
Невьянский Вольский	КІУ Сульф. ПЦ	40 46	26 28	I6 4	I5 I5	0,4 0,I	0,I 3,0 ^x

X Содержание SO₃ в сульфатостойком портландцементе.

На основе данных клинкеров изготовлялись золопортландцементы с 30%-ной добавкой фракций летучих зол сланца-кукерсита и Донецкого каменного угля класса "Г" и "Д", свойства которых приводятся в табл. 2.

Свойства применяемых зол

Название	060-		Меди-	Неодно-	Сод	ержание	%
золы	зна- че- ние		анный размер частиц золы, мкм	род-	нера- ство- римой части	CaO _{cb}	CaSO ₄
Мельчайшая фракция слан- цевой золы с Прибалтийской ГРЭС	Сз	385	7	0,82	26	8,7	9,6
Зола из І-го поля электро-фильтров Ла- дыжинской ГРЭС	Кэ	231	13	1,05	87		2,1

Цементы изготовляли в лабораторной шаровой мельнице совместным помолом предварительно размолотого до удельной поверхности 170 ±10 м²/кг клинкера и добавки в течение 50 мин. Удельная поверхность клинкерной части портландцемента составила 280 ±10 м²/кг, а параметры зернового состава – медианный размер частиц и неоднородность зернового состава – соответственно 18 мкм и 1,22.

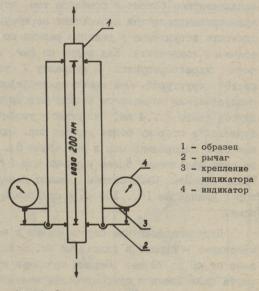
К ПЦ и КзПЦ при помоле добавлялся гипс в таком количестве, чтобы содержание SO_3 в цементе в расчете на его клинкерную часть составило $3,0\,\%$. С целью устранения возможных колебаний морозостойкости, обусловленных разным осмотическим давлением вследствие разницы в содержании одного из наиболее легкорастворимых компонентов цемента — K_2SO_4 , к цементам во время помола добавлялся K_2SO_4 в таком количестве, чтобы содержание в них K_2O соответствовало его максимальному содержанию в применяемых клинкерах (КІ — 0,7 %).

Мелкозернистые бетоны состава I:3 (цемент:песок) изготовлялись с использованием песка карьера Мяннику с Мкр=2, I, при расплыве раствора на встряхивающем столике (ГОСТ 310.4--76) - I30 ±3 мм. Время уплотнения бетонов составляло 100 с. Бетоны твердели во влажных условиях при +20 °C.

Из бетонной смеси изготовлялись образцы размерами 40 x 40 x 160 мм с реперами на торцах. Образцы испытывались на морозостойкость в возрастах 7, 28 и 360 суток.

У бетонов определялись морозостойкость при-50 $^{\rm O}$ С по ГОСТ I0060-76, структура пористости, деформативные свойства и прочность. Морозостойкость определялась в термоклаве с принудительной циркуляцией "Нема I000". Через каждые 2 цикла испытания у бетонов определялись динамический модуль упругости $E_{\rm H}$ и остаточные деформации. Структура пористости ($\rm r < I00~hm$) определялась по методике капиллярной конденсации с применением уравнения Кельвина [I].

Пористость определялась на образцах размерами 40х40х х 3 мм, выпиленных из образцов 40 х 40 х 160 мм.



фиг. 1. Схема определения деформативных свойств бетонов.

Деформативные свойства бетона — модуль упругости и предельную растяжимость определяли на образцах—призмах 25,4 x 25,4 x 254 мм со специальными, изготовленными из

обрезков стального троса торцами для испытания бетона на растяжение. Удлинение образцов определялось с помощью приспособления, схема которого приведена на фиг. І. Удлинения определялись двумя индикаторами часового типа с погрешностью 0,001 мл, привод которых осуществлялся специальными рычагами (2). Удлинения определялись через каждые I50 кПа приложенных напряжений.

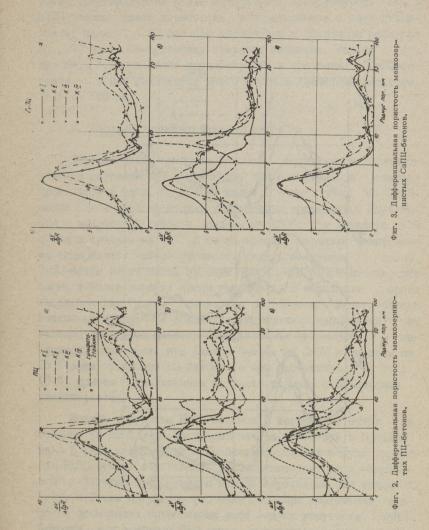
Рассмотрим в отдельности основные параметры структуры, влияющие на морозостойкость бетона.

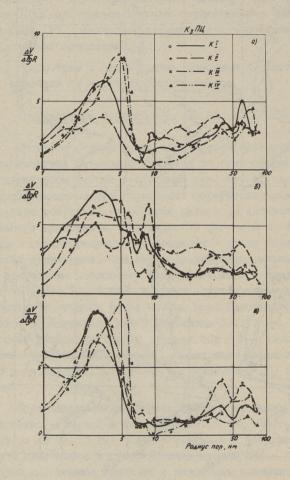
І. Структура пористости

Процессы формирования структуры пористости золопортландцементных бетонов отличаются от этих процесов в портландцементном бетоне в основном тем, что в ходе твердения золопортландиементов происходит перегруппировка пор в зультате вступления в реакцию разных по активности зольного компонента. Как видно из фиг. с 2 по 4, СэПЦ-бехарактеризуются к возрасту 7 суток более мелкопористой структурой. Они имеют на дифференциальных кривых распределения пористости четкий максимум в диапазоне радиусов около 3...4 нм, который с увеличением возраста расширяется в сторону более мелких пор. Одновременно увеличивается и содержание пор в диапазоне 5... 10 нм, в основном за счет заполнения более крупных пор (r = 10...100 нм). Таким образом, СзПЦ-бетоны имеют наименьшее содержание пор в диапазоне 10...100 нм в сравнении с ПЦ- и КзПЦ-бетонами.

Портландцементные бетоны имеют к возрасту 7 суток два максимума – первый в диапазоне 4...5 нм, а второй в диапазоне от 40 до 70 нм. Первый максимум с увеличением возраста сдвигается в сторону более мелких пор – 3...4 нм, а второй постепенно исчезает с некоторым увеличением пористости в диапазоне 5...10 нм.

Бетоны на КэЩ имеют к возрасту 7 суток максимумы пористости около 5 нм и 40...70 нм, которые сохраняются во все сроки твердения с некоторым смещением первого максимума в сторону более мелких пор радиусом 3 нм.





Фиг. 4. Дифференциальная пористость мелкозернистых КэПЦ-бетонов.

Таким образом, из рассмотренных видов бетонов СзПЦ-бетоны характеризуются более мелкопористой структурой. ПЦ- и КзПЦ-бетоны имеют пористость, распределенную в двух диапазонах, однако, у ПЦ-бетонов пористость в диапазоне радиусов 40...70 нм к 360-суточному возрасту исчезает. Все же эти два вида бетонов более крупнопористы в сравнении с СзПЦ-бетоном — в них содержится много пор и в диапазоне радиусов от 5 до 100 нм.

2. Деформативные свойства бетонов

Деформативные свойства бетонов - модуль упругости, предельная растяжимость и прочность при растяжении и сжатии приводятся в табл. 3. Из нее видно, что бетоны на СэПЦ имеют более высокий модуль упругости в сравнении с Ш-бетоном в возрасте 7 суток в среднем на 12 %, а в возрасте 360 суток в среднем на 5 %. В то же время, благодаря повышенному содержанию тоберморитового геля в цементном СзПЦ-бетон имеет более высокую предельную растяжимость, особенно в более поздние сроки твердения. В начальные твердения (до 7 сут.) предельная растяжимость такого бетона несколько пониженная вследствие внутренних напряжений от гашения свободной извести и образования эттрингита с задержкой. Прочность при сжатии бетона на СэПЦ в среднем на I5 % выше прочности III-бетона, а при растяжении - на 5 ... 10 %, причем с увеличением возраста разница с ПЦ-бетоном увеличивается.

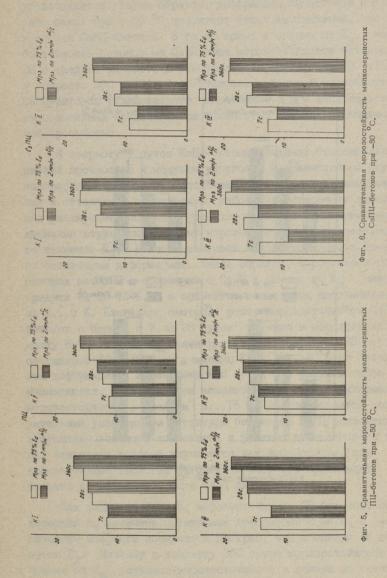
Модуль упругости КзПЦ-бетонов в возрасте 7 суток в среднем на 20 % ниже, а предельная растяжимость в среднем на 5 % выше в сравнении с ПЦ-бетоном. Низкий модуль упругости КзПЦ-бетона обусловлен т.н. "концентраторами напряжений", которые представлены в виде переходных зон толщиной 0,1...0,2 мкм вокруг частиц золы [2]. При увеличении возраста происходит интенсивный рост модуля упругости КзПЦ-бетонов, и к возрасту 360 суток он уступает модулю упругости ПЦ-бетонов всего на 5 %. В то же время предельная растяжимость КзПЦ-бетонов в среднем на 12 % выше, что, как и в случае СзПЦ-бетонов, обусловлено повышенным содержанием гелевой фазы в цементном камне. Прочность при сжатии бетона на КзПЦ в возрасте 7 суток ниже в среднем на 14 %, а к

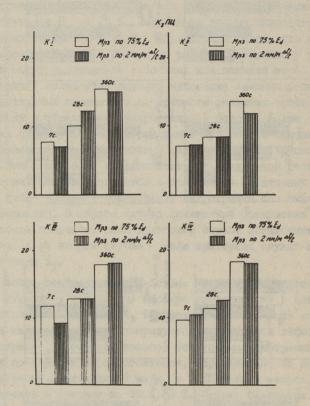
возрасту 360 суток она становится выше в среднем на 10 % в сравнении с ПЦ-бетоном.

3. Морозостойкость бетонов

Морозостойкость оценивалась по двум основным критериям - остаточным деформациям 2 мм/м и снижению динамического модуля упругости $E_{\rm д}$ на 25 %. Полученные данные приводятся на диаграммах на фиг. с 5 по 7. Из диаграмм видно, что показатели морозостойкости в оценке по разным критериям у разных бетонов могут различаться в большей или меньшей мере. Разница возникает вследствие разного механизма влияния рассмотренных структурных параметров на процессы развития остаточных деформаций и образования микротрещин в бетоне. Более мелкопористая структура при замораживании при -50 °C оказывается под влиянием более значительных напряжений, чем крупнопористая. Эти напряжения в зависимости от предельной растяжимости бетона либо релаксируются с появлением остаточных деформаций, либо вызывают образование микротрещин без значительных деформаций. В первом случае пониженный показатель морозостойности получаем, если критерием служат остаточные деформации, а во втором случае - если критерием служит снижение величины Еп.

К возрасту 7 суток СэПЦ-бетоны имеют наиболее тонкопористую структуру и довольно высокую растяжимость в диапазоне пластических деформаций. Вследствие этого в коде замораживания такие бетоны характеризуются наибольшими деформациями расширения, и соответственно, остаточными деформациями. Поэтому показатели морозостойкости, определенные по величине остаточных деформаций 2 мм/м, у СзПЦ-бетона меньше, чем у ПЦ-бетонов в среднем на 30...35 %. Однако благодаря большей растяжимости в диапазоне пластических деформаций быстрый рост остаточных деформаций не сопровождается соответствующим снижением E_{π} и показатель морозостойкости по этому критерию находится примерно на том же уровне, что и у Щ-бетонов. увеличением возраста разница в показателях морозостойкости между ПЦ- и СэПЦ-бетонами в оценке по остаточным деформациям уменьшается, составляя в возрасте 28 суток 13...18 %, а в возрасте 360 суток - лишь 5...8 %. Это обусловлено происходящим со временем увеличением содержания мелких пор в струк-





Фиг. 7. Сравнительная морозостойкость мелкозернистых КэПЦ-бетонов при -50 $^{\circ}$ С.

туре бетона на III, в то время как содержание таких пор в СзIII-бетонах в период с 7 до 360 суток так значительно не увеличивается. Таким образом, деформации III-бетонов в ходе замерзания при -50 °C достигают таких же значений, что и в случае СзIII-бетонов. В то же время в оценке по $E_{\rm д}$, морозостойкость бетонов на СзIII выше морозостойкости бетонов на III в среднем на I...3% в возрасте 28 суток и на III...III5% в возрасте 360 суток. Это обусловлено большей способностью СзIII-бетонов релаксировать напряжения, о чем свидетельствует повышенная предельная растяжимость, а также их повышенной прочностью.

К возрасту 7 суток КзПЦ-бетоны обладают относительно низкой прочностью и модулем упругости и сравнительно крупнопористой структурой. Вследствие этого, в ходе замораживания и оттаивания сравнительно небольшие остаточные деформации расширения сопровождаются довольно значительными повреждениями структуры. Поэтому морозостойкость, определенная по снижению Е, немного уступает морозостойкости в оценке по остаточным деформациям. Таким образом, морозостойкость бетонов на КэПЦ в сравнении с СэПЦ в оценке по Е, ниже в среднем на 12-14 %, а в оценке по остаточным деформациям на 3...5 %. Благодаря быстрому росту морозостойкости СэПЦбетонов в период с 7 по 28 суток разницы в морозостойкости между КэПЦ- и СэПЦ-бетонами растут и в возрасте 28 суток составляют 40...45 % по с-ижению Е и І5...20 % по остаточным деформациям. К возрасту 360 суток эти разницы вновь уменьшаются, составляя при использовании обоих критериев морозостойкости в среднем 5... 15 %. Это объясняется дополнительным уплотнением структуры бетона на КзПЦ вследствие вступления зольного компонента в реакцию пуццоланового типа, благодаря которой улучшаются как прочностные, так деформативные свойства бетонов, причем это происходит большей в сравнении с ПЦ и СэПЦ скоростью.

Как видно из фиг. 5, морозостойкость ПЦ-бетонов, определенная по величине остаточных деформаций 2 мм/м, с увеличением возраста повышается быстрее, чем в оценке по снижению $\mathbf{E}_{\mathbf{д}}$. Поэтому к возрасту 360 суток морозостойкость в оценке по $\mathbf{E}_{\mathbf{q}}$ уступает морозостойкости в оценке по остаточным деформациям, в то время как золопортландиементные бетоны обладают почти одинаковыми показателями морозостойкости

(пемент:песок карьера Мяннику) на базе портданитементов разного состава Упруговлзкие свойства и прочность медкозернистых бетонов состава I:3

	demon : nom	den no	demensionen aappela mannang / na case nobraanniemense basnes e coctaba	יא וומ	ממסם זו	oprada,	minomon m	and dos	OTOUG	COCTAB	5		
Клинкер	Цемент	ВЛЦ	Прочность при растяжении, ИПа в возрасте	mpin , Milla	Прочно скати в воз	Прочность при скатии, МПа в возрасте	иф	Модуль сти, ГП в возра	Monyab ympyro- cru, IIIa B Bospacre	ro-	Предельная жимость хІ в возрасте	Предельная растя- жимость х10-5 мм. в возрасте	CTR-
			7 28	360	7	28	360	7	28	360	7	28	360
			Cyrok			CYTOK		0	CYTOK	_		CYTOK	
-	Сульф. ПЦ	0,52	2,42 2,79	3,20	28,3	39, I	26,0	30,9	34,I	39,6	10,10	9,15	8,80
R	目	0,49	2,73 3,0I	3,24	35,8	18,3	65,3	34,1	41,2	42,4	96.6	8,54	7,58
2	СэЩ	0,44	2,85 3,15	3,59	45,5	55,4	78,7	38,2	43,8	46,5	9,47	01,6	8,30
=	КэЩ	0,46	2,66 2,84	3,22	30,0	45,7	9,69	28,8	39,0	4I,9	10,10	9,50	10°6
西	目	0,50	2,26 2,63	2,92	28,7	37,7	49,8	33,3	40,0	41,8	9,20	7,51	6,79
	CSIII	0,44	2,46 2,74	3,2I	38,2	49,8	73,4	1,6E	41,5	43,9	9006	8,45	7,38
	КэЩ	0,46	2,14 2,52	2,80	25,6	35,7	64,4	28,9	35,0	40,8	86.6	8,71	7,85
F	目	0,50	2,57 3,25	3,55	33,4	43,I	57,8	39,3	42,I	45,6	8,10	6,40	5,85
	CSIII	0,44	2,59 3,38	3,87	44°I	52,8	78,2	41,4	45,8	47,5	8,30	6,78	6,22
	KsIII	0,46	2,51 2,92	3,48	28,4	40,2	66,5	29,0	35,I	42,2	9,03	7,19	6,39
KIY	目	0,53		3,04	28,4	37,I	49,4	32,6	39,8	42,7	10,25	8,45	8,25
	CSILL	0,47	2,60 2,28	3,40	38,0	47,3	65,3	38,1	40,9	46,I	9,62	9,12	8,7I
	Кэщ	0,49	2,47 2,70	2,99	23,5	33,7	53,4	27,1	34,2	6.04	10,59	9,53	6,07

Таблипа 4

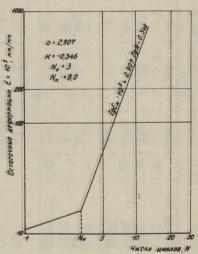
101

Параметры с и К функции роста остаточных деформаций при испытании мелкозернистых бетонов на морозостойкость при -50 °С

Клинкер	Цемент	Параметр	d B B03-	200	Параметр	К в во	возрасте	Дилатометри	Дилатометрический эффект мм/м в возрасте	эффект, Е
		7	28	360	7	28	360	7		360
			CYTOK			суток			CYTOK	
1	Сульф. ПЦ	1,25	16,1	I,48	61,1	96,0	0,63	5,3	4,9	4,4
K-I	目	II,II	I,29	I,64	1,13	0,81	0,30	4.2	3.3	3.0
K-I	СэЩ	1,08	I,48	I,74	0,97	19°0	0.14	5,6	4.7	, c.
K-I	Кзпц	1,21	1,38	I,74	1,28	0,80	0,28	4,7	4,0	2,8
K-II	目	1,32	1,35	I,46	0,97	0,82	0.57	4.4	4.7	3.7
K-11	СзПЦ	I,33	I,42	1,66	60°I	0,83	0,35	5,I	4.7	4.2
K-II	KsIII	1,22	1,36	I,62	I,25	I,03	0,43	5,3	5,5	4,8
K-⊞	目	1,24	I,33	1,62	0,94	0,76	0,23	3,8	2.5	2.0
K-II	Сэщ	1,22	I,38	I,78	I,14	0,72	0,03	3,5	2.2	2,1
K-I	КэЩ	I,04	1,12	I,37	I,30	1,06	69,0	4,5	2,9	1,6
K-IY	目	1,19	1,24	I,34	II,II	0,95	0,59	2,5	2.9	2.2
K-Iy	CsIII	I,25	1,35	I,52	1,00	69,0	0,21	2,2	3,2	2,5
K-Iy	КэЩ	1,16	I,30	I,47	01,1	17,0	0,38	2,9	3,6	2,3

в оценке по обоим иритериям. Данное явление обусловлено большим в сравнении с волопортландцементными бетонами снижением предельной растяжимости ПЦ-бетонов к 360-суточному возрасту. В связи с этим уменьшается их способность релаксировать напряжения, вследствие чего $\mathbf{E}_{\mathbf{д}}$ снижается быстрее, чем развиваются соответствующие остаточные деформации. В то же время золопортландцементные бетоны релаксируют возникающие напряжения значительно лучше и снижение $\mathbf{E}_{\mathbf{d}}$ соответствует развивающимся остаточным деформациям.

4. Связи между структурными параметрами и морозостойкостью бетонов



фиг. 8. Функция роста остаточных деформаций при испытании бетонов на морозостойкость.

Наибольшие значения с , характеризующие скорость накопления остаточных деформаций, имеют бетоны на СэПЦ, что обусловлено, главным образом, их более мелкопористой структурой, а наименьшие значения имеют - бетоны на ПЦ. Таким образом, скорость роста остаточных деформаций тем выше, чем больше в структуре бетона содержится мелких пор и чем выше способность бетона ретаксировать напряжения. С увеличением возраста бетона первый из названных факторов возрастает, а второй - уменьшается. Поэтому рост параметра с зависит от результирующего значения этих двух показателей. Результаты корреляционного анализа показали положительную корреляцию (0,60) между показателем с и гелевой пористостью (r<5 нм). Между значением с и предельной растяжимостью существует отрицательная корреляция - г = -0,56. Зависимость показателя с от гелевой пористости Пт и предельной растяжимости Е, имеет вид

$$a = 0,312\Pi_T - 0,07 \epsilon_p + 1,01$$

при коэффициенте корреляции 0,61.

Показатель К, являющийся расчетной точкой пересечения прямой с осью ординат, характеризует время начала более интенсивных деструктивных процессов — чем меньше показатель К, тем позднее начинается расширение образца. Зависимость показателя К от прочности R и модуля упругости E_{0} выражается формулой

$$K = 3,6I - 0,I3R - 0,056E_0$$

характеризующейся высоким коэффициентом корреляции — r = 0,9I. Исходя из этого можно предполагать, что время начала более интенсивных деструктивных процессов в основном предопределяется этими двумя показателями.

Выводы

I. Морозостойкость бетонов при -50 °С предопределяется в основном двумя факторами: содержанием мелких пор (r < 5 нм в матрице бетона и его упруговязкими свойствами - модулем упругости и предельной растяжимостью, а также прочностью. 2. Бетоны на СэПЦ имеют к семи суткам твердения более мелкопористую, а бетоны на КэПЦ – более крупнопористую структуру в сравнении с ПЦ-бетоном.

С увеличением возраста содержание мелких пор в КзПЦбетонах, а также в ПЦ-бетонах значительно возрастает, не достигая все же уровня СзПЦ-бетонов, у которых содержание мелких пор существенно не изменяется.

3. Благодаря повышенному содержанию тоберморитового геля в цементном камне, СэЩ-бетон в сравнении с Щ-бетоном имеет более высокую предельную растяжимость, особенно в более поздние сроки твердения. В начальные сроки твердения (до 7 суток) его предельная растяжимость несколько пониженная из-за внутренних напряжений от гашения свободной извести и образования эттрингита с задержкой.

Предельная растяжимость бетонов на КзПЦ к семи суткам твердения в среднем на 5 %, а к 360 суткам – уже на 12 % выше предельной растяжимости ПЦ-бетонов.

Прочность и модуль упругости у СэПЦ-бетонов выше, а у КэПЦ-бетонов ниже в сравнении с ПЦ-бетонами во всех изученных возрастах.

- 4. Показатели морозостойкости, определенные по разным критериям, у разных бетонов различаются в большей или меньшей мере. Разница обусловлена разным механизмом влияния рассмотренных структурных параметров на процессы развития остаточных деформаций и образования микротрещин в бетоне. Так, при повышенном содержании мелких пор и сравнительно высокой предельной растяжимости (СзПЦ-бетоны), развивающиеся напряжения релаксируют с появлением остаточных деформаций, что сопровождается небольшими повреждениями структуры. В случае же пониженного содержания мелких пор и малой предельной растяжимости (ПЦ-бетоны) небольшие остаточные деформации сопровождаются нарушениями структуры.
- 5. Параметры функции развития остаточных деформаций в ходе попеременного замораживания и оттаивания с и К имеют довольно тесную корреляционную связь с параметрами структуры и выражаются следующими уравнениями регрессии:

$$\alpha = I,0I + 0,3I2\Pi_{I} - 0,07 \text{ sp}$$
 $K = 3,6I - 0,0I3R - 0,056E_{o}.$

6. Оценка морозостойкости бетона при -50 °C одновременно как по $E_{\rm д}$, так и по остаточным деформациям позволяет косвенно оценить параметры структуры бетона — пористость в диапазоне мелких пор и упруговязкие свойства матрицы.

Литература

- І. Цилосани Э.Н. Усадка и ползучесть бетона. Тбилиси, изд. АН ГССР, 1963. 173 с.
- 2. Энтин З.Б., Яшина Е.Т., Лепешенкова Г.Г., Рязанцева Н.З. О гидратации и твердении цементов с золой. — В кн.: УІ Международный конгресс по химии цемента (Москва, 1974), М., Стройиздат, 1976, т. 3, с. 95-98.
- 3. Гладков В.С., Иванов Ф.М., Рояк Г.С. Ускоренный метод испытания бетонов на морозостойкость. В кн.: Защита строительных конструкций от коррозии. М., Строй-издат, 1966, 216-224 с.

H. Joon

The Mechanism of Failure of Fly-ash Portland Cement Concretes at -50 °C Freezing and Thawing Cycles

Summary

In the article the processes taking place in the structure of concrete during the frost resistance test at -50 °C are examined. An attempt has been made to establish the influence of the structural parametres - viscoelasticity properties of the matrix and the structure of porosity - on the growth rate of residual deformations during freezing and thawing cycles. A mechanism which explains the influence of various structural parametres on frost resistance has been established using two criterias - $E_{\rm d}$ and residual deformations.

A good correlation between the parametres of the growth function of residual deformations (a and K) and structural parametres (viscoelasticity properties and fine-porosity, n < 5 nm) of the concrete has been obtained.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.944.21:620.019.3

Э.Ю. Пиксарв, М.Г. Розенберг

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ТРЕПЕЛА НА СТОЙКОСТЬ СЛАНЦЕЗОЛЬНО-ПОРТЛАНДИЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ В СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

Сланцезольный портландцемент (СэПЦ), выпускаемый заводом "Пунане Кунда", состоит из 72-82 % клинкера и 28-18 % мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита. Добавка мельчайшей фракции золы придает цементу специальные свойства - пластифицированность, безусадочность, высокую активность, эффективность при пропаривании и морозостойкость. Одновременно возникают благоприятные возможности для получения сульфатостойких бетонов, так как зольная добавка уплотняет структуру бетона и одновременно уменьшает содержание СаА в цементе. Исследования [1, 2, 3] показывают, что СэПЦ достигает сульфатостойкости, равной сульфатостойкому портландцементу, если содержание золы в цементе составляет около 30 %. В соответствии с авторским свидетельством [4], в сульфатостойком СэПЦ допускается колебание добавки золы в пределах 27-32 %. При этом удельная поверхность золы должна превышать 320 м2/кг, а содержание свободной извести должно находиться в пределах 7-10 %, так как содержание СаС в цементе не должно превышать 3,5 %. Одновременно содержание СоА в используемом клинкере должно быть ниже 8 %.

Поскольку содержание CaO_{CB} в клинкере завода "Пунане Кунда" доходит до I %, при максимальной дозировке золы (32 %), содержащей предельное количество CaO_{CB} (IO %), превишается допустимый предел содержания CaO_{CB} в цементе 3,5 %. Уменьшить содержание CaO_{CB} в цементе можно путем уменьшения добавки золы в цементе до 25 %, однако, это повлечет за собой снижение плотности бетона. Возникает необходимость дополнительного введения в СзПЦ для повышения плотности и сульфатостойкости активной минеральной добавки. Такой добавкой может служить трепел в количестве 5 %, об-

разующий в реакции с Са (ОН) 2 низкоосновные гидросиликаты кальция, уплотняющие структуру бетона и уменьшающие капиллярную пористость. С другой стороны, 5 %-ная добавка трепела существенно не повышает водопотребности и, следовательно, не снижает пластичности и морозостойкости получаемого цемента.

В настоящей статье приводятся результаты изучения сульфатостойкости трехкомпонентных СэПЦ, содержащих 5 %-ную добавку трепела, в сравнении с портландцементами (ПЦ), сульфатостойким ПЦ и СэПЦ с 30 %-ной добавкой золы.

Для проведения опытов изготовлялись ПЦ и СзПЦ на основе рядовых клинкеров завода "Пунане Кунда" с тремя различными содержаниями С₃А. Клинкера измельчались до удельной поверхности ~290 м²/кг. Гипс добавлялся только при изготовлении ПЦ из такого расчета, чтобы содержание \$0₃ в цементе составляло 3%. В качестве зольной добавки в СзПЦ использовалась мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита из электрофильтров первой очереди котлов Прибалтийской ГРЭС, имеющая удельную поверхность 310 м²/кг. Химические показатели использованных клинкеров, сульфатостойкого ПЦ и сланцевой золы приведены в табл. І.

Цементы изготовлялись совместным помолом компонентов при одинаковой длительности помола разных цементов. Данные по составу, обозначения и некоторые показатели изученных цементов приведены в табл. 2.

Стойкость цементов изучалась в мелкозернистых бетонах, изготовленных по ГОСТ 310.4-76 при равной подвижности — расплыве конуса IO8-II5 мм. Для получения такой подвижности водоцементное отношение В/Ц в случае ПЦ и сульфатостойкого ПЦ составило 0,40, а в случае СЗПЦ и трехкомпонентных СЗПЦ, которые являются пластифицированными цементами, В/Ц составили соответственно 0,34 и 0,35. Образцы твердели в нормальных условиях (20 °C) и пропаривались при температуре 80 °C по режиму 2+3+6+2 часа. После освобождения из форм образцы хранились I3 или 27 суток в воде, а затем погружались в агрессивные растворы, в качестве которых в настоящих опытах использовались растворы 5%-ного Ng₂SO₄ и I %-ного Mg SO₄. Для выявления коррозионной стойкости цементов у образцов определялось линейное расширение и изменение динамического мо-

дуля упругости $(E_{_{
m I}})$. Подвергнувшимися коррозии считались образцы, у которых расширение при действии агрессивного раствора превышало 2 мм/м и наблюдалось снижение $E_{_{
m I}}$.

Таблица

Химико-минералогический состав использованных клинкеров и цемента и химический состав золы

Состав-	Клинкер з Кунд	завода "Г ца"	Јунане	Сульфато- стойкий порт-	Мельчайшая фракция ле-
ляющие	A	В	С	ландиемент з-да "Больше- вик"	тучей золы сланца-ку- керсита При- балтийской
		tes d		5,6	ГРЭС
0,0 -	376	Содет	ожание,	%	是 医温度
SiO ₂	21,00	21,58	21,47	22,79	34,05
Fe,03	4,13	3,44	3,52	5,01	4,7
A1203	6,00	5,45	5,95	4,83	10,1
CaO	62,50	63,40	62,00	64,18	32,0
MgO	4,65	4,45	5,06	I,34	3,9
K20	0,72	0,70	0,87	0,31	3,8
Na ₂ 0	0,09	0,05	0,10	0,09	0,2
503	0,38	0,68	0,91	0,57	9,5
CaOch	0,8	0,6	0,7		9,6
CO2					I,0
TiO ₂	0,26	0,24	0,27	9 63 07	
P205	0,47	0,35	0,43	The same of the same of	
C35.	56	52	44	46	
C ₂ S	14	22	28	28	
C ₃ A	9	8	7	4	
C _L AF	13	10	II	I5	
471	KONTONEN)	10	e states	HICK BUCHOO SH	

І. Стойкость образцов нормального твердения

Кривые расширения, характеризующие процесс коррозии образцов нормального твердения после 27-суточного хранения в воде в растворах 5%-ного NGSO4 и I%-ного MgSO4 изображены на фиг. I и 2. На основе полученных данных можно заключить, что коррозионная стойкость бетонов, в первую очередь. зависит от состава цемента. Стойкость трехкомпонентных СзПЦ (ТСзПЦ-I, ТСзПЦ-2, ТСзПЦ-3) против гипсовой коррозии, которая происходит в цементном камне при хранении в 5%-ном ра-

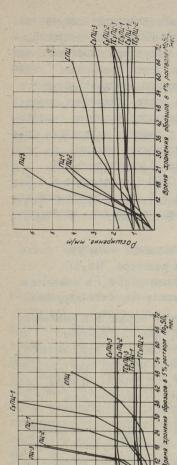
Таблина 2

Обозначение, состав и важнейшие показатели качества использованных цементов

Обозна	чение	Соста	ав це	мента	, %	Показате		ства
цемента	клин- ке- ра	клин-кер	зола	тре-пел	гипс	уд. по- верх- ность, м ² /кг	CaO _{cb} ,	so ₃ ,
По	ртланд	цемент	Ы					
пц-і	A	95,2	-	4	4,8	299	0,8	3,0
ПЦ-2	В	94,4	-	D- 18	5,I	295	0,6	3,0
ПЦ-3	C	95,4	M- 10	-	4,6	301	0,7	3,0
Сл	анцезо.	льные	портл	андпе	менты			
СэЩ-І	A	70	30	-	8-	320	3,4	3,1
СзПЦ-2	В	70	30	-10	-	325	3,3	3,3
СэПЦ-З	C	70	30	11-	-	327	3,4	3,5
Tp	ехкомп	онентн	ые сла	анцез	ольные	е портланд	ццементь	1
ТСзПЦ-І	A	70	25	5	0-00	368	3,0	2,6
тсящ-2	В	70	25	5	-	362	2,8	2,9
ТСзПЦ-З	C	70	25	5	9-144	375	2,9	3,0
Су	льфато	стойки	й пор	гланд	цемент	E.O. 1		
СПЦ						320	0,4	2,8

створе No₂SO₄, значительно превышает коррозионную стойкость бетонов на основе остальных изученных цементов (фиг. 1). Так, например, если расширение образцов на сульфатостойком ПЦ (СПЦ) превышает допустимый предел 2 мм/м после 36-месячного хранения в 5 %-ном No SO₄, то у образцов на основе трехкомпонентных СэПЦ и сульфатостойких СэПЦ (СэПЦ-2, СэПЦ-3) после 48-месячного периода испытаний признаков коррозии не обнаруживается.

Данные пементы дают значительное начальное расширение в период предварительного хранения в воде, которое в течение длительного последующего хранения в агрессивном растворе Na_2SO_4 существенно не увеличивается. Начальное расши-

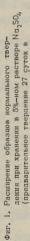


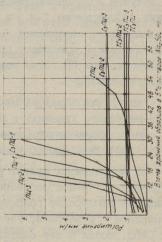
בחת

MOCUMPRHIE, MM/M

1-70 2-70

1%-ном растворе Мq 504 (предварительное твер-2. Расширение образцов нормального твердения в дение 27 суток в воде). фur.





5%-ном растворе Nq₂SO₄ (предварительное твер-дение 13 суток в воде). Фиг. 3. Расширение образцов нормального твердения в

воде).

рение обусловлено наличием в мельчайшей фракции летучей золь $\mathrm{CaO}_{\mathrm{CB}}$, гашение которой при твердении цемента сопровождается расширением, вследствие чего структура цементного камня уплотняется. Этим частично объясняется повышенная стой-кость цементов с добавкой золы. Высокую стойкость цементов с зольной добавкой можно объяснить также пониженным содержанием $\mathrm{C_3A}$, являющимся одним из факторов развития сульфатной коррозии, так как добавляемая к цементу мельчайшая фракция летучей золы высокоосновных алюминатов кальция не содержит. Содержание $\mathrm{C_3A}$ в клинкере A составляет 9%, и следовательно, содержание $\mathrm{C_3A}$ в СЗПЦ-I составляет 6,3%, что значительно превышает предел в 5%, предусмотренный для сульфатостойких ПЦ. Этим можно объяснить низкую стойкость образцов на СЗПЦ-I.

Расширение образцов на ПЦ превышает 2 мм/м уже после 12-20-месячного хранения в 5 %-ном растворе Na_2So_4 .

При хранении образцов в І %-ном $MgSO_4$ в цементном камне протекают процессы магнезиально-гипсовой коррозии.

Из приведенных кривых расширения образцов нормального твердения в I %-ном растворе $MgSO_4$ (фиг. 2) следует, что суммарное расширение (расширение от CaO_{CB} и коррозионное расширение) у бетонов, изготовленных на базе трехкомпонентных СэЩ, после 6 лет составляет I,2-2,I мм/м, причем расширение при действии раствора $MgSO_4$ составляет лишь 0,8-1,4 мм/м. Из суммарного расширения образцов на СэЩ с 30 %-ной добавкой золы за 6 лет (I,4-3,0 мм/м) расширение I,0-I,68 мм/м достигается еще в течение 27-суточного предварительного твердения в воде. Таким образом, добавка трепела в составе СэЩ снижает расширение образцов в воде, в связи с чем уменьщается и суммарное расширение.

Образцы на сульфатостойком ПЦ имеют признаки коррозии после I8-месячного, а на ПЦ – уже после 9-I2-месячного хранения в растворе I %-ного MgS $\mathrm{C}_{4^{\bullet}}$

В настоящей работе было изучено также влияние длительности предварительного твердения в воде на стойкость мелковернистых бетонов нормального твердения в растворе 5 %-ного Na₂SO₄. Полученные результаты (фиг. I и 3) показывают, что укороченный срок твердения в воде перед погружением в агрессивный раствор в случае ПЦ и сульфатостойкого ПЦ усков

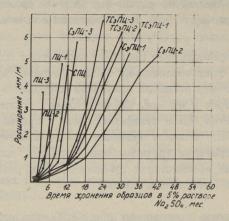
ряет процесс коррозии. На стойкость трехкомпонентных СэПЦ и сульфатостойких СэПЦ (СэПЦ-2, СэПЦ-3) срок предварительного твердения в воде практического влияния не оказывает.

Из вышеприведенного следует, что бетоны нормального твердения на трехкомпонентных СзПЦ в течение периода испытаний, за 6 лет не имели признаков коррозии в растворах сульфатов натрия и магния. Следовательно, трехкомпонентный СзПЦ оказывается более сульфатостойким в сравнении с сульфатостойким ПЦ. Большое значение при этом имеет образующаяся при гидратации трехкомпонентного СзПЦ плотная структура, которая препятствует проникновению агрессивного раствора вглубь пементного камня.

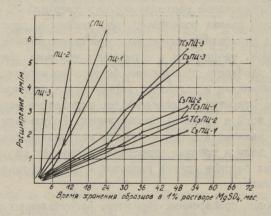
2. Стойкость пропаренных при 80 °C образцов

На фиг. 4 и 5 приведены данные, характеризующие расширение, а в табл. 3 — изменения Е_Д пропаренных образиов в
растворах 5 %-ного NG₂SO₄ и I %-ного MgSO₄. Перед погружением в агрессивные растворы образиы твердели 27 суток в
воде. Анализ данных показывает, что стойкость пропаренных
образцов в сульфатных растворах существенно меньше стойкости образцов, твердевших в нормальных условиях. Низкая коррозионная стойкость пропаренных бетонов во многом объяс яется изменениями в характере пористости — увеличивается
количество открытых капиллярных пор вследствие испарения
свободной воды в процессе пропаривания. Результаты показывают, что наличие в цементе добавок мельчайшей фракции
сланцевой золы и трепела существенно повышают сто кость
пропаренных бетонов против гипсовой и магнезиально-гипсовой коррозии.

Коррозия пропаренных образцов, изготовленных на базе СвЩ с 30 %-ной добавкой золы и трехкомпонентных СвЩ начинается после I5-24-месячного хранения в растворе 5 м-ного Nq₂SO₄. Только при использовании цемента СвЩ-3, который изготовлен на основе клинкера С с высоким содержанием щелочных сульфатов, расширение превышает 2 мм/м уже после IO-месячного хранения в 5 %-ном Nq₂SO₄. Чрезмерное расширение образцов сопровождается падением Е_Д (табл. 3).



Фиг. 4. Расширение образцов пропаренных при 80 $^{\circ}$ C в 5%-ном растворе $N_{02}S0_4$ (предварительное твердение 27 суток в воде).



Фиг. 5. Расширение образцов пропаренных при 80 °C в 1%-ном растворе MgSO₄ (предварительное твердение 27 суток в воде).

Таблипа 3

Изменение динамического модуля упругости пропаренных при 80 $^{\circ}\mathrm{C}$ образиов при хранении в растворах 5 %-ного Nq2SO4 и I %-ного MgSO4

CIII 4,	HAMMAD	ский мо	Динамический модуль упругости Е. 10-	TOCTN E		мия при хранении ооразпов	ранении ос	Dashob		
	27 CyT.	2 Mec.	4 Mec.	6 Mec.		IO Mec.	I2 Mec.	IB Mec.	24 Mec.	36 мес.
	воде		в растворе	ое 5 %-ного	oro Na2504	504	10.484 10.484			
	4,11	4,35	4,39	4,36	4,18	3,78	3,20	2,39	2,15	
	4,38	4,87	5,08	5,05	5,05	5,04	16,4	4,12	3,59	3,09
C3III-2 4,	4,55	4,67	4,92	4,98	4,99	4,96	4,94	4,81	4,30	4,04
Сэпц-3 4,	4,34	4,61	4,84	4,81	4,33	3,67	3,00	2,05	1,07	
тсэщ-1 4,	4,59	4,87	5,06	5,08	4,99	4,95	4,95	4,62	3,95	2,53
тсэщ-2 4,	4,33	4,87	5,05	5,07	4,89	4,82	4,56	3,62	3,27	2,54
ТСЗПЦ-3 4,	4,59	4,73	4,87	4,90	4,84	4,84	4,62	3,84	3,26	2,67
m	воде		в раство	-% I ado	растворе I %-ного Мд504	504				
0回。3,	3,84	4,13	4,03	4,03	4,03	3,92	3,87	3,57	3,00	06,1
	4,66	4,82	4,97	2,00	5,01	5,01	2,00	5,00	4,98	4,97
	4,44	4,8I	4,97	2,00	4,95	4,95	4,95	4,95	4,92	4,88
СэЩ-3 4,	4,36	4,57	4,79	4,80	4,80	4,80	4,80	4,69	4,67	4,34
	4,80	4,98	5,15	5,16	5,16	5,16	5,20	5,21	5,24	5,14
	4,55	4.71	4,88	4,90	4,91	4,91	4,92	4,92	4.94	4,97
ТСэПЦ-3 4,	4,62	4,78	4,88	4,88	4,93	4,92	4,92	4,93	4,86	4,69

При хранении пропаренных образцов на СзПЦ с 30 %-ной добавкой золы и трехкомпонентных СзПЦ в растворе I %-ного MgSO₄ разница в сульфатостойкости отдельных цементов больше — признаки коррозии по расширению образцов появляются после 24-46 месяцев и в то же время существенного снижения $\mathbf{E}_{\mathbf{n}}$ не отмечается. Пропаренные образцы на сульфатостойком ПП характеризуются значительно меньшей стойкостью — расширение уже после 8-II-месячного хранения в сульфатах натрия и магния превышает 2 мм/м и наблюдается снижение $\mathbf{E}_{\mathbf{n}}$.

Выводы

- I. Добавка к СзПЦ трепела в количестве 5 % уменьшает расширение мелкозернистых бетонов в сравнении с бетонами на СзПЦ с 30 %-ной добавкой золы до 2 раз, повышая при этом B/U лишь на 0,0I.
- 2. СзПЦ с добавкой трепела имеет высокую стойкость как против гипсовой (5 % Ng $_2$ SO4), так и против магнезиальногипсовой коррозии (I % MgSO4). Так, например, если у образиов нормального твердения, изготовленных на сульфатостойком ПЦ, признаки коррозии расширение более 2 мм/м и падение $E_{\rm д}$, вызываемое влиянием агрессивного раствора, поняляются в растворе 5 %-ного Ng SO4 после 36 и в растворе I %-ного MgSO4 позле I8 месячев хранения, то образцы на сульфатостойких СзПЦ и СзПЦ с добавкой трепела признаков коррозии в течение 6 лет не имеют.
- 3. Стойкость пропаренных мелкозернистых бетонов на СэЩ с добавкой трепела близка к стойкости образцов на СэЩ с 50%—ной добавкой золь и значительно превышает стойкость сульфатостойкого Щ.

Литература

- I. Раадо Л.В., Пиксарв Э.Ю. Сравнительная коррозионная стойкость пропаренных цементов в сульфатных растворах. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1977, № 434.
- 2. Кикас В.Х., Раадо Л.В., Пиксарв Э.D. Стойкость сланцезольного портландцемента в растворах сульфата магния. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1975, № 335.

- 3. Раадо Л.В. Коррозия сланцезольного портландцемента в агрессивных растворах. Авторферат диссертации. Таллин, 1975.
 - 4. А.с. 798065 (СССР). Опубл. з Б.И. 1980, № 3.

E. Piksarv, M. Rosenberg

The Influence of the Additive of Trepel on the Resistance of the Oil-shale Fly-ash Portland Cement Concretes in Sulphate Solutions

Summary

The article deals with the data of corrosion resistance to the sulphate of the oil-shale fly-ash Portland cements with trepel additives. These cements expand less and have corrosion resistance approximately similar to that of the pozzolanic Portland cements. At the same time they have the properties of sulphate-resistant oil-shale fly-ash Portland cements - a lower water consumption, high strength, frost resistance and efficiency of steam curing.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.94.052.3.035.55

Э.И. Уусталу, В.Х. Кикас, Р.Л.Вихвелин

СРАВНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЦЕМЕНТОВ РАЗНОГО ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ПРИ НОРМАЛЬНОМ ТВЕРДЕНИИ И ПРИ ПРОПАРИВАНИИ

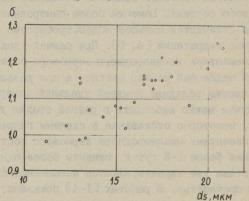
В целом ряде исследований [1-4], выполненных за последние десять лет в проблемной лаборатории строительных риалов Таллинского политехнического института, показано, что одним из путей существенного улучшения прочностных свойств портландцемента и сланцезольного портландцемента при твердении в нормальных условиях является повышение однородности их зернового состава. Цементы более однородного зернового состава отличаются меньшей водопотребностью и повышенной степенью гидратации [4, 5]. При равной удельной поверхности с нементами неоднородного зернового состава они имеют меньший медианный размер частиц, а при равном медианном размере частиц обладают меньшей удельной поверхностью. В последнем случае можно наблюдать в ранней стадии твердения, до I-3 суток, некоторое отставание в степени гидратации по сравнению с цементами неоднородного зернового состава. сроки твердения более І-З суток цементы более однородного зернового состава уже характеризуются повышенной степенью гидратации и прочностью. В работах [1-4] показано, что только за счет уменьшения показателя неоднородности зернового состава от от значения больше I,0 до 0,9-0,7 в зависимости от других факторов можно обеспечить увеличение прочностных показателей цемента на 5-15 МПа.

Проведенные до настоящего времени исследования относились к нормальному твердению цементов, в связи с чем оставалось открытым поведение цементов с разной однородностью зернового состава в условиях тепловлажностного твердения. Однако необходимость в таких исследованиях вызывается все более широким переходом на помол цементов в замкнутом цикле, позволяющем при надлежащем регулировании процесса получать цементы с более однородным зерновым составом, а также большим объемом цементов, используемых для производства сборных железобетонных изделий.

І. Методика эксперимента

В настоящей статье цемент рассматривается как совокупность зерен, распределение которых по размерам подчиняется логарифмически-нормальному закону. Такая совокупность может быть охарактеризована двумя параметрами: медианным размером частиц d_s и показателем неоднородности зернового состава σ [6, 7].

Для уяснения принятых в статье понятий о неоднородном и более однородном зерновом составе приведем результаты исследования, показывающие взаимосвязь между параметрами d_s и σ при измельчении портландцемента в промышленных шарових мельницах по открытому циклу.



Фиг. 1. Взаимосвязь между d_S и σ при измельчении портландцемента в промышленных шаровых мельницах по открытому циклу.

При таком помоле медианный размер частиц колеблется в основном в пределах от 2I до IO мкм. С уменьшением d_5 одновременно уменьшается и неоднородность зернового состава, как это показано на фиг. I.

За неоднородный зерновой состав в статье принято считать зерновые составы, полученные при помоле по открытому пиклу. В таком случае от практически не опускается ниже

значений I,I; I,0 и 0,95 соответственно для медианных размеров частиц 20, I5 и I0 мкм. При меньших значениях σ для соответствующих d_s , зерновые составы называются более однородными.

Данные, представленные в статье, основываются на исследовании 16 цементов, изготовленных лабораторным путем на основе рядового клинкера цементного завода "Пунане Кунда", в том числе 8 портландцементов (ПЦ) и 8 сланцезольных портландцементов (СзПЦ) с содержанием фракции летучей золы сланца-кукерсита 25 %. В работе использовали клинкер следующего химического состава:

CaO	-	63,6	%	Ti02 -	0,38	%
5102	-	20,6	%	P205 -	0,54	%
Al203	-	5,41	%	503 -	I,00	%
Fe ₂ O ₃	-	3,45	%	R ₂ 0 -	I,37	%
MgO	-	3,52	%	CaOcb -	I,02	%

Расчетный минералогический состав клинкера был следующий: c_3s-53 , I %; c_2s-18 %; c_3A-8 %; c_4AF-II %.

Используемая для изготовления сланцезольного портландцемента мельчайшая фракция летучей золы сланца-кукерсита имела удельную поверхность 330 м 2 /кг и содержание свободной извести 9,4%.

Цементы изготовляли в лабораторных условиях путем раздельного помола компонентов до необходимой дисперсности в шаровой мельнице по открытому или замкнутому циклу и последующего смешения компонентов с помощью резиновых шаров в шаровой мельнице. Тонкость помола оценивали параметрами зернового состава — медианным размером и показателем неоднородности зернового состава, а также удельной поверхностью. Для определения зернового состава использовали центробежный воздушный сепаратор "Бако" и пневмосито типа "Альпине".

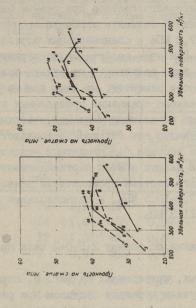
Образцы для испытания изготовляли по ГОСТ 310-76. Параллельно изготовляли образцы для нормального и тепловлажностного твердения. Последнее осуществляли путем пропаривания по режиму 2+3+6+2 часа при 80 °C.

2. Нормальное твердение

Данное исследование еще раз подтвердило выявленное ранее положительное влияние уменьшения неоднородности зерноТаблица І

Прочностные показатели пементов с разным зерновым составом клинкерной

	, B	28		39,2	43,2	47,3	49,7	4I,I	46,9	54,0	6,95	46,4	52,0	53,I	8,13	54,0	1,19	63,3	64,0
	Прочность при сжатии, МПа, возрасте	7		30,3	34,5	1,6E	41,4	28,3	34,4	43,0	45,7	37,5	42,3	45,0	41,4	42,4	48,7	51,3	53,0
	ость при с	3	суток	23,7	26,7	32,0	34,2	17,6	23,9	32,5	36,5	28,4	33,9	36,5	34,1	31,6	40,6	43,0	44,9
	Прочнс	1		10,2	15,3	21,4	23,0	5,4	O'II	15,8	22,4	1,8	15,7	23,1	24,I	5,9	10,5	17,3	22,0
эрдении		B/U [0,38	0,39	0,40	0,40	0,38	0,38	0,38	0,39	0,33	0,34	0,36	0,39	0,3I	0,3I	0,32	0,33
части при нормальном твердении	состав Удельная	ность пе-	M ² /Kr	294	406	481	562	215	301	339	464	290	391	441	514	247	312	338	437
при но	cocraB	6		01,1	I,04	1,02	0,97	0,97	0,78	0,84	0,78	1,10	I,04	1,02	0,97	0,97	0,78	0,84	0,78
HACT	Зерновой	ds, MKM		61	14	12	0.	61	14	12	6	61	14	I2	6	19	14	12	6
	Способ	BICOMOII		открытый	цикл			замкнутый	пикл			открытый	ПИКЛ			замкнутый	пикл		
	Обозна-	цемента		1-1	四-2	屈-3	四-4	正-5	9-加	7-111	11-8	Сэщ-9	СэЩ-10	Сэщ-ІІ	СэЩ-12	Сзщ-13	Сэпц-14	СэЩ-15	СзЩ-16



фиг. 3. Прочность цементов на сжатие после пропаривания в зависимости от их удельной поверхa) B Bospacre 1 cyrok, HOCTH:

Обозначения те же, что на фиг. 2.

б) в возрасте 28 суток.

- - - помол в замкнутом цикле. ---- помол в открытом цикле,

лице 1).

1...8 портландиементы, 9...16 сланрация цементов соответствует табцезольные портландцементы (нумедения в зависимости от их удельпосле 28 суток нормального тверной поверхности:

Фиг. 2. Прочность цементов при сжатии

Удельная поверхность , м2/кг

300

30 L

53

09

אם כאכבחה

50 Прочность вого состава на прочностные показатели цементов. Из ставленных в таблице І результатов видно, что уменьшение неоднородности зернового состава при равном медианном размере частиц позволило повысить марочную прочность портландцементов на I,9-7,2 МПа и сланцезольных портландцементов на 4.6-12.2 МПа. При этом необходимо подчеркнуть, что повышение прочности было достигнуто не только без увеличения удельной поверхности цементов, но даже при ее уменьшении. На фиг. 2 представлено сравнение приведенных в таблице пементов на основе показателя удельной поверхности. такого сравнения видно еще большее превосходство цементов более однородного состава над цементами неоднородного зернового состава. В данных опытах портландцементы более однородного зернового состава превосходили цементы неоднородного состава на 7,2-10,5 МПа, а сланцезольные портландцементы - на 10.2-11.3 МПа.

3. Пропаривание по режиму 2+3+6+2 часа при 80 °C

Анализ данных, приведенных на фиг. 3, показывает, что цементы с более узким зерновым составом при равной с цементами с более неоднородным зерновым составом удельной поверхности после пропаривания имеют более высокую прочность, в случае портландиементов на 4-7 МПа и в случае сланцезольных — на 1,5-5 МПа, что в среднем соответственно на 15 и 9 % превышает прочность цементов неоднородного зернового состава. При нормальном твердении соответствующее увеличение прочности составило в среднем 20 и 22 %.

Приведенные величины показывают, что уменьшение неоднородности зернового состава цементов дает положительный эффект как в нормальных, так и в тепловлажностных условиях твердения. Однако в последнем случае эффект менее выражен. Последнее можно объяснить следующим образом. Цементы более узкого зернового состава из-за меньшего содержания мелких и повышенного содержания средних фракций отличаются несколько пониженной скоростью набора прочности в первые сутки, особенно при постоянном d_s, и повышенной степенью гидратации в последующие сроки гидратации. Из-за худших способностей твердеть в ранние сроки, цементы более узкого зернового состава более подвержены влиянию деструктивных процессов

при тепловлажностной обработке, особенно в ходе подъема температуры. Характер такого механизма четко прослеживается при сравнении результатов испытаний цементов с одинаковым медианным размером частиц, но с разной однородностью зернового состава, см. табл. I и 2.

Таблица 2

Прочностные показатели цементов с разным зерновым составом клинкерной части при пропаривании по режиму 2+3+6+2 часа при 80 $^{\circ}$ C

Обозна- чение цемента	Способ помола		новой	Удель- ная по-	В/Ц	после про	на сжатие паривания, зрасте, су-
-04000		d _s ,	6	верх- ность, м ² /кг	prije sa	I	28
ПЦ-I ПЦ-2 ПЦ-3 ПЦ-4	откры- тый пикл	19 14 12 9	I,10 I,04 I,02 0,97	294 406 48I 562	0,38 0,39 0,40 0,40	27,4 31,7 33,6 37,0	37,3 40,0 44,3 46,I
Щ-5 Щ-6 Щ-7 Щ-8	замкну- тый шикл	19 14 12 9	0,97 0,78 0,84 0,78	2I5 30I 339 464	0,38 0,38 0,38 0,39	25,7 31,3 36,2 39,0	36,6 40,4 45,5 49,7
СэПЦ-9 СэПЦ-10 СэПЦ-11 СэПЦ-12	откры- тый пикл	19 14 12 9	I,I0 I,04 I,02 0,97	290 39I 44I 5I4	0,33 0,34 0,36 0,39	3I,6 39,8 40,3 39,4	43,0 46,4 47,6 44,3
СэПЦ-13 СэПЦ-14 СэПЦ-15 СэПЦ-16		19 14 12 9	0,97 0,78 0,84 0,78	247 312 338 437	0,3I 0,3I 0,32 0,33	3I,3 37,3 40,0 4I,9	41,7 49,4 49,2 52,0

Уменьшение неоднородности зернового состава при неизменном медианном размере частиц дало возможность увеличить прочность портландцементов при нормальном твердении в среднем на 10 % и сланцезольных портландшементов — на 17 %. В то же время при пропаривании средний прирост прочности снизился для обоих видов цемента до 2 %, а в некоторых случаях наблюдалось даже снижение прочности. Причину такого сни-

жения эффективности необходимо, как было сказано выше, искать в меньшей удельной поверхности цементов с более узким зерновым составом (при равном d_s) и, следовательно, в меньшей первоначальной скорости твердения и меньшей сопротивляемости деструктивным процессам в период пропаривания.

Исходя из этого, для цементов с более узким зерновым составом можно ожидать положительное влияние удлинения сроков предварительной выдержки перед пропариванием и меньшей скорости подъема температуры.

Выводы

Уменьшение неоднородности зернового состава портландцемента и сланцезольного портландцемента оказывает положительное влияние на прочностные свойства этих цементов как в нормальных, так и в тепловлажностных условиях твердения. В последнем случае, однако, эффект менее выражен.

Дитература

- I. Кикас В.Х., Уусталу Э.И., Пиксарв Э.В. Влияние неоднородности зернового состава цементов на прочность мелкозернистых бетонов. − Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 335.
- 2. У у с т а л у Э.И., К и к а с В.Х. О влиянии дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента на его активность. – Тр. научно-технической конференции "Изучение и применение сланцезольных цементов". Таллин, 1971.
- 3. Кикас В.Х., Уусталу Э.И., Пиксарв Э.В. Об основах разработки рациональной схемы помола сланцезольного портландцемента. — Изв. вузов. Строительство и архитектура. Новосибирск, 1974, № 5.
- 4. У у с т а л у Э.И. Изучение влияния дисперсности сланцезольного портландиемента на его физико-механические свойства. Автореф. дис. канд. техн. наук. Таллин, 1975.
- 5. У у с т а л у Э.И. О ходе гидратации пементных порошков моно- и полидисперсных составов. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 541.

- 6. Einführung in die Kornanalyse (1.Teil). Informationsdienst A.P.V., 1966, Heft 1/2.
- 7. Уусталу Э.И., Кикас В.Х. Опенка дисперсности компонентов сланцезольного портландцемента. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1972, № 335.

E. Uustalu.

V. Kikas,

R. Vihvelin

The Comparison of the Strength of the Cements with Various Grain-Size Distribution at Normal-Temperature Curing and Steam Curing

Summary

The article deals with the strength of Portland cements with varying average dimensions of grains (ds) and index of non-uniformity of the granulometric composition (d), cured at normal temperature and steam-cured at +80 °C for 2+3+6+2 hours. Eight Portland cements and eight oilshale fly-ash Portland cements have been examined. The average grain-size varies between 19 and 9 µm, the index of non-uniformity of the granulometric composition averaging from 0.78 to 1.10.

It has been shown that the diminishing of non-uniformity of the granulometric composition has a positive influence on the strength of the cements, especially at normal-temperature curing.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.94.052.3.035.55

Э.И. Уусталу, Р.Л. Вихвелин

О ВЛИЯНИИ РЕЖИМА ПРОПАРИВАНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЦЕМЕНТОВ РАЗНОГО ЗЕРНОВОГО СОСТАВА

Для выявления чувствительности цементов с разной неоднородностью зернового состава к изменениям режима пропаривания было использовано 4 цемента, в том числе два из них портландцемента и два сланцезольных портландпемента. Все цементи имели одинаковый медианный размер частиц клинкерной части 12,0 мкм, но отличались попарно показателями неоднородности зерногого состава о, соответственно 1,02 и 0,84.

Характеристика использованного в опытах клинкера и фракций золы приведена в статье [2] настоящего сборника.Там же приводятся характеристики используемых в данной работе цементов ПЦ-3, ПЦ-7, СзПЦ-II и СзПЦ-I5 и методика их изготовления. Образцы для испытаний изготавливались по ГОСТ 310-76.

Опыты проводились в две серии с использованием ортогонального композиционного плана с тремя переменными, см. табл. 3 и 4.

Уровни варьирования переменных приведены в таблицах I и 2.

Таблица I Уровни варьирования переменных в первой серии опытов

Уровни варьиро- вания	Время предва- рительной вы- держки, час X _I	Температура изотермиче-ской выдерж-ки, СС	Время изотер- мической вы- держки, час Х _З
Верхний + I	5	95	9
Средний 0	3	80	6
Нижний - I	Landomsec	65	3

Таблина 3

Уровни варьирования переменных во второй серии опытов

Уровни варьи- рования	Время предва- рительной вы- держки, час X _I	Скорость подъема температуры, ${}^{\circ}C'_{ q}$ X_2	Время изо- термической выдержки, час
Верхний + I	5	30	9
Средний 0	3	20	6
Нижний - I	I	IO	3

Во второй серии опытов пропаривание осуществлялось при температуре 80 $^{\circ}$ С.

Результаты опытов обрабатывались на ЭВМ. Были найдены уравнения регрессии второго порядка и проверена их адекватность.

План первой серии опытов

	- 11	nan ne	рвои се	DAN OHP	LOB		
№ п.п.	Время п рительн держки	ой вы-	изотер	миче- ыдержки	Время и термиче выдержн	ской	Последова- тельность ис- пытаний
		час		°C		час	
I.	-I	I	-I	65	-I	3	AMBO ANDROPERS
2.	+I	5	-I	65	-I	3	I
3.	-I	I	+I	95	-I	3	П
4.	+I	5	+I	95	-I	3	11.
5.	-I	I	-I	65	+I	9	Ш
6.	+I	5	-I	65	+I	9	
7.	-I	I	+I	95	+I	9	IУ
8.	+I	5	+I	95	+I	9	10
9.	0	3	0	80	0	6	
IO.	+1,215	5,5	0	80	0	6	У
II.	-I,2I5	0,5	0	80	0	6	
I2.	0	3	+1,215	100	0	6	УІ
I3.	0	3	-I,2I5	60	0	6	УП
14.	0	3	0	80	+1,215	IO	УШ
I5.	0	3	0	80	-I,2I5	2	IX

Далее приведен анализ влияния отдельных элементов режима пропаривания на прочностные свойства цементов разного зернового состава. Приведенные таблицы и графики основываются на полученных регрессионных уравнениях.

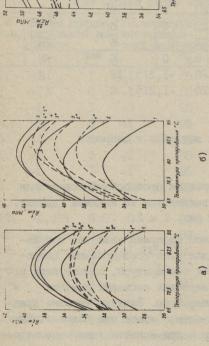
План второй серии опытов

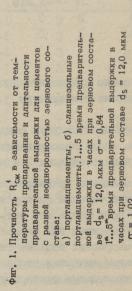
№ п.п.	Время прительно держки	редва-	Темпера изотерм ской вы	иче-	Время и термиче выдержк	ской	Последователь- ность испыта- ний
		час		⁰ С/ч		час	
I.	-I	I	-I	10	-I	3	I
2.	+I	5	-I	IO	-I	3	
3.	-I	I	+I	30	-I	3	II
4.	+I	5	+I	30	-I	3	***************************************
5.	-I	I	-I	IO	+I	9	
6.	+I	5	-I	IO	+I	9	
7.	-I	I	+I	30	+I	9	Iy
8.	+I	5	+I	30	+I	9	
9.	0	3	0	20	0	6	У
IO.	+1,215	5,5	0	20	0	6	УІ
II.	-I,2I5	0,5	0	20	0	6	
I2.	0	3	+1,215	32	0	6	УII
I3.	0	3	-I,2I5	8	0	6	УШ
14.	0	3	0	20	+1,215	IO	IX
15.	0	3	0	20	-I,2I5	2	X

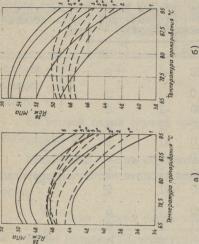
Влияние предварительной выдержки и скорости подъема температуры

Влияние этих двух факторов на прочностные показатели цементов после пропаривания выявляется из анализа данных, приведенных в таблице 5 и на фиг. I и 2.

Увеличение предварительной выдержки является положительно действующим фактором для всех исследованных цементов при всех скоростях подъема температуры, однако, сила его влияния различна при разных зерновых составах цемента и разных скоростях подъема температуры. Влияние времени предварительной выдержки на прочность большее при более высоких скоростях подъема температуры и при меньших значениях неоднородности зернового состава цементов.







Фит. 2. Прочность R. 26 вависимости от температуры пропаривания и времени предварительной выдержки для пементов с разной неоднородностью зернового состава; а) портландиементы, б) сланцезольные портландыементы, 1...5 время предварительной вы-

12.0 мкм $\sigma = 0.84$ $1^*_{**}5^*_{*}$ время предварительной выдержки в часах при зерновом составе $d_{S} = 12.0$ мкм $\sigma = 1.02$.

держки в часах при зерновом составе Оs

Влияние предварительной выдержки и скорости подъема температуры на прочность в возрасте I суток (температура пропаривания 80 °C, время изотермической выдержки 6 часов)

Обозна- чение цемента	Зерновой став клин	кер-	Время пред- варительной выдержки,	MTa, I	ость на опри скоро емператур	ости подъ-
	ds, MKM	6	yac	IO	20	30
ПЦ-3	12	I,02	I	32,8	31,9	29,6
			3	35,8	35,0	34,0
			5	36,3	35,5	34,9
Щ-7	12	0,84	I	35,5	33,0	30,0
			3	40,5	38,3	36,6
			5	4I,I	39,3	37,8
СзПЦ-ІІ	I2	I,02	I	43,0	38,6	33,9
			3	44,7	41,3	37,7
			5	45,6	42,4	41,0
СэЩ-15	I2	0,84	I	45,0	37,0	30,8
			3	50,4	42,8	38,9
			5	50,9	44,6	42,I

Увеличение предварительной выдержки с I до 5 часов вызывало увеличение прочности на 2,6-5,9 МПа при скорости подъема температуры 10° C/ч и на 5,3-II,3 МПа при скорости подъема 30° C/ч.

При более узком зерновом составе цемента, $\sigma=0.84$ увеличение прочности при увеличении предварительной выдержки с I до 5 часов составляло в среднем 7,6 МПа против среднего значения 4,6 МПа для неоднородного зернового состава, $\sigma=I$,02.

Как показывают приведенные результаты, влияние скорости подъема температуры не может рассматриваться в отдельности от влияния времени предварительной выдержки и зернового состава цемента, так как они сильно взаимосвязаны.

Снижение скорости подъема температуры с 30 до 10 °С/ч в зависимости от зернового состава цемента и предварительной выдержки вызывало увеличение прочности в пределах от 1,4 до 14,2 МПа. При этом величина положительного эффекта меньше при более длительной предварительной выдержке и больше при более высокой однородности зернового состава.

Оптимальной длительностью предварительной выдержки по результатам данного исследования можно считать 3 часа для скорости подъема температуры 10-20 °C/ч и 4-5 часов при скорости подъема 30 °C/ч.

Принимая за основу сравнения режим пропаривания 2+3++6+2 часа при 80 °C, для которого результаты приводятся в предыдущей статье данного сборника, можно оценить возможный эффект повышения прочностных показателей за счет изменения времени предварительной выдержки и скорости подъема температуры.

Опыты показали, что переход на более мягкий режим с предварительной выдержкой 3 часа вместо 2 часов и с подъемом температуры 10 °C/ч вместо 20 °C/ч позволил увеличить прочность портландцемента неоднородного зернового состава на 2,2 МПа и сланцезольного портландцемента с той же однородностью зернового состава — на 4,4 МПа. Для цементов более однородного зернового состава увеличение прочности было значительно большим, соответственно 4,3 и 10,4 МПа.

В возрасте 28 суток влияние изменения режима также носит положительный карактер, однако, несколько меньший, соответственно, прирост прочности составляет I,0 и 3,5 МПа для цементов с неоднородностью I,02 и 3,2 и 5,7 МПа для цементов с неоднородностью 0,84.

Влияние температуры изотермической выдержки

Оптимальная температура изотермической выдержки у всех исследованных пементов для достижения наивысшей послепропарочной прочности находится в пределах 80-87,5 °C. При этом наблюдается некоторая тенденция к уменьшению оптимальной температуры пропаривания с уменьшением неоднородности зернового состава цементов. Снижение от 1,02 до 0,84 влечет за собой уменьшение оптимальной температуры пропаривания в среднем на 5 °C. Однако такое изменение температуры пропаривания в области температур, близких к оптимальной, практически не влияет на прочностные показатели пементов.

При рассмотрении влияния температуры изотермической выдержки на прочностные показатели цементов после пропари-

вания в возрасте 28 суток наблюдается уменьшение оптимальной температуры пропаривания для цементов неоднородного зернового состава в среднем на 10^{-0} С, а для цементов более однородного зернового состава до $15-20^{-0}$ С по сравнению с оптимальной для 1 суток твердения.

Таким образом, оптимальные температуры пропаривания для прочности после пропаривания в возрасте I и 28 суток твердения различны. Анализ опытных данных показывает, что при выборе режима пропаривания необходимо в основу принимать температуру, оптимальную для послепропарочной прочности. В противоположном случае, добиваясь увеличения прочности в 28 суток на I-3 МПа, можно потерять в послепропарочной прочности в зависимости от вида цемента и его зернового состава от I до 6 МПа.

Влияние времени изотермической выдержки

Данные, приведенные в таблице 6, показывают, что увеличение изотермической выдержки с 3 до 9 часов оказывает большое влияние на прочность цементов в возрасте I суток. Увеличение прочности при этом для разных видов цемента и зерновых составов составляет 4,4-7,5 МПа. Основное увеличение прочности, в среднем на 80 % достигается за первые 6 часов.

Таблица 6

Влияние времени изотермической выдержки на прочностные показатели цементов после пропаривания (предварительная выдержка 3 часа и температура изотермической выдержки 80 °C)

Обозна- чение цемен-		вой со- клинкер- асти			а сжатие суток		, в во	озрас-
та	ds,	0	при	времени	изотерм:	ическо	ой вы	цержки,
	MKM		3	6	9	3	6	9
ПЦ-3	12,0	I,02	32,4	35,0	36,8	46,0	45,6	45,6
Щ-7	12,0	0,84	33,8	38,3	38,6	46,7	47,7	46,8
СэЩ-ІІ	12,0	I,02	36,5	41,8	42,0	47,6	48,4	46,3
СзПЦ-15	12,0	0,84	37,2	42,7	49,8	49,8	51,7	51,2

Цементы с разной однородностью зернового состава оказались практически равноценными в отношении действия времени изотермической выдержки.

Последующее твердение протекает более интенсивно при меньшем времени изотермической выдержки, в связи с чем прочности цементов с разной изотермической выдержкой к 28 суткам твердения выравниваются.

Выводы

Исследование показало, что цементы с более узким зерновым составом оказываются более чувствительными по сравнению с цементами с менее однородным зерновым составом в отношении влияния времени предварительной выдержки перед пропариванием и скорости подъема температуры. Для таких цементов желательно использовать более мягкие режимы пропаривания при той же температуре пропаривания, что повышает их эффективность в сравнении с цементами с большей изоднородностью зернового состава.

Литература

І. Уусталу Э.И., Кикас В.Х., Вихвелин Р.Л. Сравнение прочностных показателей цементов разного зернового состава при нормальном твердении и при пропаривании. См. наст. сб. с. 49.—57.

The Influence of the Steam-Curing Regime on the Strength Properties of Portland Cements with Various Grain-Size Composition

Summary

In the article the sensitivity of Portland cements with different indices of non-uniformity of the granulometric composition to the changes in the steam-curing regime is revealed. The influence of grain-size composition on strength has been examined at pre-curing periods of 1 to 5 hours; with various gradients of temperature rise from 10 to 30 °C per hour; at various temperatures of isothermal curing - from 65 to 95 °C; at various lengths of isothermal curing - from 3 to 9 hours. It has been shown that the cements with a narrower grain-size distribution are more sensitive to the length of the pre-curing period and to the rate of temperature rise.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.946.2

D.Г. Расс, С.И. Грабко

СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОЕ РАСШИРЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА НА СЛАНЦЕЗОЛЬНОМ ЦЕМЕНТЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ АНГИДРИТА В СЛАНЦЕВОЙ ЗОЛЕ

При пылевидном сжигании сланца-кукерсита частицы золы, в зависимости от их крупности, находятся в течение $1\dots4$ с в зоне высоких температур при $900\dots1400$ °C [I]. За это время в золе возникают первичные новообразования, а из соединений серы выделяется 50_2 , который, находясь в дымовых газах, реагирует с частицами свободной извести:

$$CaO + 50_2 + \frac{1}{2}O_2 = CaSO_4$$
.

Образующийся ангидрит находится в золе в сильно диспергированном состоянии — в виде тонких пленой толщиной 0,7 \dots 1,5 мкм на поверхности частиц CdO_{cb} [I, 2]. По своей растворимости и способности к гидратации образующийся при высокой температуре ангидрит значительно уступает гипсу [3].

Для изучения влияния ангидрита, содержащегося в сланцевой золе, на способность к расширению твердеющего мелковернистого бетона на основе сланцевольного цемента, с учетом трудности получения сланцевой золы с требуемыми свойствами, в данной работе использовалось моделирование фракций золы. Как известно, расширение сланцевольных цементов слагается из сульфоалюминатного и оксидного расширения, обусловленного соответственно образованием эттрингита или гашением свободной извести [4]. Составные фракции золы изготавливались таким образом, чтобы содержание одного расширяющегося компонента — СаО св было постоянным, в то время как содержание другого компонента — SO 3, лимитирующего образование эттрингита, изменялось. Из зол Сз-I...Сз-IO (табл. I), с использованием формулы, приведенной в работе

[5], были рассчитаны и изготовлены составные фракции золы Сз-IM...Сз-5М с постоянным содержанием СаО_{св} и с диапазоном содержаний SO₃ от 7,38 до IO,64 %. Для сравнения можно привести данные по мельчайшей фракции летучей золы, которая содержит 7,0...I2,5 % СаО_{св} и I3,5...I7,0 % СаSO₄ или в пересчете на SO₃ - 7,9...I0,0 % [I]. Характеристика использованных в работе составных фракций золы приведена в таблице 2.

Характеристика использованных зол

Обозначение	Содержание, %		Удельная поверх-		
COT MERCENIA	503	CaOca	ность, м2/кг		
Сз-І	II,26	6,2	442		
Сз-2	10,24	7,8	367		
Сз-3	9,64	9,4	300		
C3-4	8,95	II,3	253		
Сз-5	8,92	8,7	367		
Сз-6	8,44	8,I	321		
Сз-7	8,14	6,2	340		
Ca-8	7,93	21,2	255		
Сз-9	7,92	10,0	297		
C3-IO	6,97	10,5	230		

Таблица 2 Характеристика использованных составных зол

Обозна-	Использованные фракции золы и их количество	Содержение,		Удельная поверх-
2	unergraph o tatos il messe mari	503	CaOcs	ность, м ² /кг
Сз-ІМ	Ca-IO (65,I %)+Ca-7 (34,9 %)	7,38	9,0	268
C3-SW	C3-6 (52,6 %)+C3-9 (47,4 %)	8,19	9,0	310
Сз-ЗМ	C3-5 (88,5 %)+C3-4 (II,5 %)	8,92	9,0	354
Сз-4М	C3-2 (25,0 %)+C3-3 (75,0 %)	9,79	9,0	317
Сз-5М	C3-I (8I,3 %)+C3-8 (I8,7 %)	10,64	9,0	407

Исследуемые цементы изготовлялись в лабораторной шаровой мельнице совместным помолом предварительно размолотого до удельной поверхности I90 \pm I0 м 2 /кг клинкера и соответст-

вующих компонентов составных зол в течение 45 минут. Клинкер цементного завода "Пунане Кунда" содержал 36,6 % C_3S ; 35,0 % C_2S ; 10,6 % C_3A ; 10,0 % C_4AF ; 0,54 % CaO_{c8} ; 1,21 % SO_3 ; 1,6 % K_2O ; 0,1 % Na_2O .

Были изготовлены две серии сланцезольных цементов с добавкой золы 35 %. В первой серии (СэЦ-I...СэЦ-5) были применены составные фракции золы, в результате чего содержание $$0_3$$ в цементах этой серии составляло от 3.37 до 4.50 %.

Во второй серии (СзЦ-6...СзЦ-9) также использовались составные фракции золы, но в цементы этой серии (за исключением цемента, в котором использовали Сз-5М) добавлялся природный гипс в таком количестве, чтобы содержание SO₃ в цементах стало равным содержанию SO₃ в цементе СзЦ-5 - 4,5%. Использованный природный гипс содержал 45,74% SO₃. Для сравнения были изготовлены портландцементы без добавки золы, с содержанием SO₃ в цементе 3,37% (ПЦ-I) и 4,50% (ПЦ-2). Состав изготовленных цементов приведен в табл. 3. Таблица 3

Состав изготовленных цементов

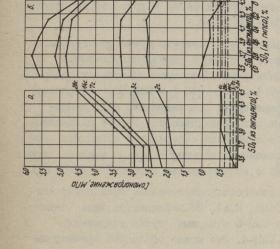
Цемент	Обозна- чение	Ис- поль- зован. зола	Содержание в цементе, %							
mental continues			30-	CaO _{cb}	50 ₃ из ан- гидри- та	50 ₃ из при- родн. гипса	об- щее к-во SO ₃			
Портландцемент	пц-і .	-	-	0,5	-	3,37	3,37			
Сланцезольный цемент	СэЦ-І	Сз-ІМ	35	3,5	3,37	per la granda de	3,37			
то же	СэЦ-2	Сз-2М	35	3,5	3,67		3,67			
"	СзЦ-З	Сз-ЗМ	35	3,5	3,96	- 0	3,96			
"	СзЦ-4	Сз-4М	35	3,5	4,21	1000	4,21			
-"-	СзЦ-5	Сз-5М	35	3,5	4,50	-	4,50			
Портландцемент	ПЦ-2	-	7-110	0,5	·	4,50	4,50			
Сланцезольный цемент	СэЦ-6	Сз-ІМ	35	3,5	3,37	I,I3	4,50			
то же	СэЦ-7	Сз-2М	35	3,5	3,67	0,83	4,50			
m_m_m	СзЦ-8	Сз-ЗМ	35	3,5	3,96	0,54	4,50			
"	СзЦ-9	Сз-4М	35	3,5	4,21	0,29	4,50			

Таким образом, в цементах СзЦ-5...СзЦ-9 уравнены все основные факторы, влияющие на расширение сланцезольного цемента — содержание в цементе золы, СаО $_{cb}$ и SO $_3$ [4]. Разница заключается в активности фазы, содержащей SO $_3$ — труднорастворимый СаSO $_4$ сланцевой золы частично заменяется (в пересчете на SO $_3$ — от O до I,I3 %) на более активный СаSO $_4$ $_2$ Н $_2$ О.

Исследование проводилось по методике ТУ 2I-20-18-80 с использованием растворов состава I:I (цемент:нормальный песок) при равной подвижности (расплыв конуса 160 ± 5 мм).Определение деформативных свойств, в том числе и самонапряжения цементов, осуществлялось с использованием кондукторов и образцов со специальными реперами на торцах в возрасте I, 2, 3, 7, I4, 28 и 56 суток. Испытание образцов на сжатие и изгиб проводилось в возрасте I, 3, 7, I4 и 28 суток. Все образцы твердели в течение 24 часов в насыщенном влагой воздухе и далее — в воде при 20 °C.

Наблюдения за линейным расширением образцов на основе цементов, содержащих составную золу, показали, что свободное расширение образцов с увеличением содержания сланцезольного ангидрита в цементе возрастает (фиг. I,a). Хотя этом часть увеличения объема обусловлена гашением СдО. (т.н. оксидное расширение), однако, разница в величинах расширения может быть обусловлена только разным содержанием зольного ангидрита, лимитирующего образование эттрингита. При твердении сланцезольных вяжущих происходит постоянное растворение ангидрита с переходом его в CaSO4.2H2O, который связывается в эттрингит. В первые двое суток скорость растворения ангидрита превышает скорость его связывания, в промежутке времени от 2 до 10...14 суток наблюдается равновесие между скоростями этих процессов. В срок до 14 суток ангидрит полностью гидратируется [3].

На фиг. I,а видно, что при малом содержании 50_3 в цементе (до 3,7%) расширение невелико, что совпадает с предыдущими результатами [4]. При большом содержании 50_3 в сланиезольном цементе (СзЦ-5) расширение в первые 7 суток отстает от расширения цементов, содержащих 50_3 в меньшем количестве — СзЦ-3 и СзЦ-4. Можно предполагать, что в этом случае вследствие избытка 50_3 , в жидкой фазе возникает большое



COORDINATION OF THE STATE OF TH

г. 1. Свободное расширение образиов в зависимости от содержания 50₃ в пементе.

- пемен

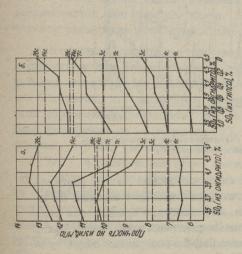
Фиг. 2. Самонапряжения образцов в зависимости от содержания 503 в цементе. - - с амонапряжение портианциемента ПЦ-1, 503 = 3,37% (линия уровия) ---- самонапряжение портианциемента ПЦ-2, 503 = 4,50% (линия уровия).

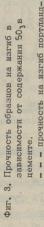
пересыщение, что обусловливает кристаллизацию части гипса из раствора без образования эттрингита. Это подтверждает фиг. І,б, где представлены цементы, в которых добавлением гипса было обеспечено равное содержание $$0_3$. Цементы, содержащие 3,96 и 4,21 % $$0_3$ из ангидрита и соответственно 0,54 и 0,29 % $$0_3$ из природного гипса (СзЦ-8 и СзЦ-9) также имеют меньшее расширение в возрасте до двух суток, чем цементы СзЦ-3 и СзЦ-4.

Определение содержания эттрингита путем рентгенофазового анализа показывает, что рост расширения цементов с разным содержанием ангидрита обусловлен повышением содержания эттрингита (см. фиг. 5 — СзЦ-I и СзЦ-5). Эттрингит образуется уже в первые сутки при твердении как сланцезольного цемента, так и портландцемента. В ходе дальнейшего твердения цементов с меньшим содержанием ангидрита появляется также гидроалюминат кальция С₄А Н₄₃. Начало его образования совпадает с исчезновением свободного гипса [6].

Самонапряжение сланцезольных цементов происходит аналогично расширению (фиг. 2,а). Не наблюдается лишь снижения самонапряжения у СзЦ-5 в первые сутки твердения в сравнении с СзЦ-3 и СзЦ-4. Это можно объяснить чрезмерным "холостым" свободным расширением, не переходящим в самонапряжение у СзЦ-3 и СзЦ-4 (см. фиг. I,а). Если свободное расширение растворных образцов превышает определенный предел, скелет цементного камня уже не может в достаточной мере напрягать жесткий кондуктор и самонапряжение не достигает величины, соответствующей свободному расширению.

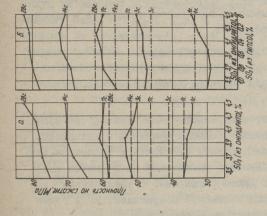
При анализе изменения прочности при изгибе выясняется (фиг. 3,а), что в первые сутки эти показатели мало зависят от содержания \$0₃ в цементе. Однако далее наблюдается снижение прочности на изгиб при повышенном содержании ангидрита, что вероятно обусловлено чрезмерным расширением, которое сопровождается внутренними напряжениями в цементном камне. В процессе дальнейшего твердения (I4 суток и более) расширение стабилизируется (фиг. I,а), внутренние напряжения релаксируют и можно наблюдать повышение прочности при изгибе в результате самозалечивания цементного камня.





уровня)
---- прочность на изгиб портландпемента ПП-2, $$0_{\delta}=4,50\%$ (линия уровия).

цемента ПЦ-1, SO₃= 3,37% (линия



фиг. 4. Прочность образнов на сжатие в зависимости от содержания \$0₃ в цементе.

- - прочность на сжатие портиници уровня)

(диния уровня)

-- причность на сжатие портиния уровня)

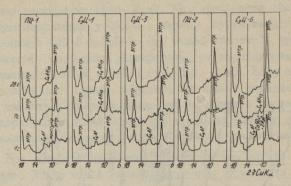
-- причность на сжатие портивнициемента ПП—2, \$0₃ = 4,50%

линия уровня).

Из фиг. 4,а видно, что прочность при сжатии не зависит в такой степени от содержания ангидрита, как, например, расширение или прочность при изгибе. Однако и в этом случае можно наблюдать небольшой спад прочности при высоком содержании \$0₃ в первые 7 суток. Начиная с I4 суток прочность при сжатии с повышением содержания ангидрита в пементе возрастает более интенсивно.

Иную картину показывают цементы СзЦ-6...СзЦ-9 с равным содержанием $SO_3-4,5$ %, в которых труднорастворимый ангидрит $CaSO_4$ сланцевой золы частично заменяется более активным природным гипсом $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

В принципе цементы, содержащие равное количество золы, CaO_{c6} и SO_3 и не имеющие больших различий в активности отдельных соединений золы, должны расширяться одинаково. Как видно из фиг. I, б, равенство расширений наблюдается только в первые двое суток. Далее расширение с увеличением содержания природного гипса в цементе возрастает, котя общее количество SO_3 в цементах не увеличивается.



Фиг. 5. Рентгенограммы гидратированных портландцементов и сланцезольных цементов.

Легкорастворимый природный гипс, способный быстро реагировать с образованием эттрингита, не оказывает влияния на начальное расширение образцов. Его действие проявляется только в период с 3 до I4 суток. Из рентгенограмм видно (фиг. 5), что сланцезольный цемент СэЦ-6, содержащий общее количество $50_3 - 4,50 \%$ и I,I3 % 50_3 из гипса, содержит во все сроки твердения эттрингит в большом количестве в срав-

нении с цементом СвЦ-5 (общее количество 50, -4,5 %, без добавки гипса). Таким образом, рост расширения цементов с добавкой гипса объясняется образованием значительных количеств эттрингита. Хотя портланицементы ПЦ-І и ПЦ-2 имеют такую же разницу в содержаниях гипса, как и сланцезольные цементы СэЦ-І и СэЦ-6 (І,ІЗ % 50,), расширение портландцемента не увеличивается, в то время как расширение сланцезольного цемента возрастает с 2.14 до 6.65 мм/м (фиг. І.а. б). Однако в портландцементе имеются все необходимые компоненты для образования эттрингита - достаточное количество 50 из природного гипса, Са (ОН) , выделяющийся гидратации С. 5. алюминатный компонент С. А. Рентгенограммы твердеющих портландцементов подтверждают образование эттрингита, причем за счет большего содержания 503 в образуется почти в два раза больше эттрингита, чем в (см. фиг. 5 - Ш-І и Ш-2). И все же содержание эттрингита в твердеющих портландцементах значительно меньше, чем сланцезольных цементах с таким же содержанием SO₃. Различается и кинетика образования эттрингита. При твердении портландцементов основная часть его (около 70 %) образуется в первые сутки твердения, а в случае сланцезольных цементов после первых суток твердения содержание эттрингита увеличивается еще примерно вдвое. Этим объясняется значительное расширение исследуемых сланцезольных цементов.

Отсутствие расширения при твердении рассматриваемых портландцементов можно объяснить другим механизмом образования эттрингита по сравнению со сланцезольными цементами. Считается, что расширение происходит при типохимическом образовании эттрингита; при его образовании в жидкой фазе расширения не наблюдается [7]. Ю. Ямадзаки и др. [8] считают, что для расширения очень важно, чтобы поступление Са (ОН) 2 в раствор все время несколько превышало потребность для образования эттрингита. Если это условие не обеспечено, расширения не происходит, хотя и образуется достаточное количество эттрингита. Эти авторы показали, что если в расширяющемся цементе заменить Соо, на Со (ОН) 2, сульфоалюминатного расширения происходить не будет. Таким образом, можно предположить, что при твердении портландцемента, не содержащего СоОсь, замедляется поступление Ca(OH), в жидкую фазу, что и вызывает изменение механизма образования эттрингита в сравнении со сланцезольными цементами.

Подобно свободному расширению, добавка гипса увеличивает и самонапряжение сланцезольного цемента (фиг. 2,6). И здесь можно наблюдать "холостое" расширение, не переходящее в самонапряжение, при чрезмерном свободном расширении (см. фиг. I,6 - СзПЦ-6).

При использовании сланцезольных цементов, содержащих добавку природного гипса (СэПЦ-6...СэПЦ-9), увеличение содержания гипса (в пересчете на SO3-от О до I, I3 % снижает как прочность при изгибе, так и прочность при сжатии (фиг. 3,6 и 4,6). Однако сравнение с прочностными показателями цементов без добавок гипса (СзПЦ-І...СзПЦ-5) показывает, что после 7 суток твердения прочность при сжатии уже несколько превышает соответствующие показатели цементов, не содержащих гипс (фиг. 3,а и 4,а). В случае портландцементов, ввиду отсутствия расширения, в начальные сроки твердения четко проявляется положительное влияние повышенного содержания природного гипса, причем особенно сильно возрастает прочность при изгибе. Однако спустя 14 суток можно уже наблюдать признаки коррозии - прочность при изгибе у образцов на портландцементе ПЦ-2 в возрасте 28 суток меньше, чем в возрасте 14 суток (фиг. 3.б).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о большом влиянии содержания ангидрита, вносимого сланцевой золой, на расширение и самонапряжение сланцезольных цементов. При этом влияние зольного ангидрита на рассматриваемые показатели цементов существенно отличается от влияния добавки природного гипса, что обусловлено их разной активностью.

Литература

- I. К и к а с В.Х. Изучение и применение сланцезольных цементов. Дис. докт. техн. наук. Таллин, 1974.
- 2. Пиксарв Э.В. О составе, процессе твердения и вяжущих свойствах мелких фракций летучей золы пылевицного сжигания сланца-кукерсита. Дис. канд. техн. наук. Таллин 1965.

- 3. Кикас В.Х., Рейспере Х.Я., Эверт М.Х. О ходе гидратации гипсового агнидрита при твердении теста из мельчайшей фракции сланцевой золы при нормальных условиях. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 308.
- 4. Расс Ю.Г., Пиксарв Э.Ю. Зависимость расширения мелкозернистого бетона на зольном цементе от содержания свободной извести и гипсав цементе. - Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1982, № 541.
- 5. K i k a s V. Põlevkivituhk-ehitusmaterjalid. Tallinn, 1969.
- 6. Кикас В.Х., Нурм В.Э., Пиксарв Э.D. Исследование гидратации мелкой фракции летучей золы сланцакукерсита при помощи рационального анализа. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 308.
- 7. Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физико-химия процессов расширения цементов. В кн.: УІ Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1976.
- 8. Я м а д з а к и \mathbb{D} ., М о н д з и \mathbb{T} ., С у г и у \leftarrow р и К. Поведение расширяющихся растворов и бетонов в начальные сроки твердения с использованием добавок системы $\text{CaO-Caso}_4\text{-}4\text{CaO}\cdot\text{3Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$ В кн.: УІ Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1976.

The Influence of the Anhydrite Content of Oil-Shale

Fly-Ash on the Sulphoaluminate Expansion of the

Oil-Shale Fly-Ash Portland Cement Fine Grained

Concretes

Summary

The article deals with the influence of the anhydrite (CaSO₄) content of the oil-shale fly-ash on the deformative properties and strength of the oil-shale fly-ash Portland cements. It has been shown that expansion and self-strain increase with the anhydrite content. Analogically the additive of natural gypsum (CaSO₄.2H₂O) also causes the rise of expansion, but at the same time lowers the strength of the concretes. The rise of anhydrite or gypsum contents leads to the formation of bigger amounts of ettringite. Ettringite will form in the oil-shale Portland cement paste as well as in the ordinary Portland cement paste except that the sulphoaluminate expansion is more clearly detected at early stages of hydration with the oil-shale fly-ash Portland cement pastes only.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 666.972.16:666.944.21

А.А. Хайн, Р.Х. Пунтсо

О ПРИМЕНЕНИИ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-З В БЕТОНАХ НА ОСНОВЕ СЛАНЦЕЗОЛЬНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

В настоящей статье рассматриваются возможности получения высокомарочных сланцезольно-портландцементых бетонов при использовании добавки суперпластификатора С-3.

Применение высокомарочных бетонов позволяет уменьшить размеры и массу конструкций и увеличить долговечность сооружений. Предпосылками для получения высокомарочных бетонов помимо технологических приемов и использования добавок являются применение высокомарочного и стойкого цемента качественных заполнителей. В качестве вяжущего рекомендуется использовать пластифицированный, гидрофобный или обычный портландцемент с возможно более высокой активностью (марки 500-600) и малой нормальной густотой цементного теста (25-26 %). Этим требованиям отвечает производимый цементным заводом "Пунане Кунда" сланцезольный портландцемент (СвПЦ). Данный цемент имеет пластифицирующие свойства: расход воды для получения теста нормальной густоты составляет 24-25,5 % и расплыв конуса стандартного раствора встряхивающем столике при В/Ц = 0.40 составляет 135-155 [1]. СэПЦ является быстро твердеющим и высокомарочным цементом (марки 500-600) [2].

В исследовании использовался сланцезольный портландце-мент завода "Пунане Кунда", произведенный в 1982 году. Этот цемент характеризовался следующими показателями: при испытании по ГОСТ 310.4-76 В/Ц = 0,40 раствор имел расплыв на встряхивающем столике 147 мм, а при В/Ц = 0,35 - расплыв раствора составил 114 мм. При В/Ц = 0,35 были получены следующие прочностные показатели:

Твердение в нормальных условиях при 20 °C:

Прочность МПа, в возрасте	3 сут.	28 сут.
при изгибе	5,6	7,0
при сжатии	36,4	51,6
Твердение в условиях пропаривания	при 85 °С	
Прочность, МПа, в возрасте	I сут.	28 сут.
при изгибе	5,6	6,8
при сжатии	41,6	50,4

Использованный цемент удовлетворял требованиям марки 500 по РСТ ЭССР 213-78. Помимо большой скорости твердения и высокой марки СзПЦ особенно эффективен при твердении в условиях пропаривания. Коэффициенты эффективности пропаривания составили:

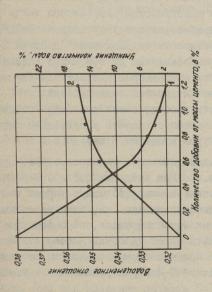
$$K_{I} = \frac{\frac{R_{\text{cm.I}} \text{ Cyt.}}{R_{\text{cm.28}} \text{ cyt.}}}{\frac{20 \text{ °C}}{R_{\text{cm.28}} \text{ cyt.}}} = 0.8I,$$

$$K_{2} = \frac{\frac{85 \text{ °C}}{R_{\text{cm.28}} \text{ cyt.}}}{\frac{20 \text{ °C}}{R_{\text{cm.28}} \text{ cyt.}}} = 0.98.$$

В качестве заполнителей использовались местные материалы. В качестве мелкого заполнителя использовался кварцевый песок из карьера "Мяннику" с М_{кр} = 2,3, который по зерновому составу относится к пескам средней крупности (ГОСТ 10268-80). Насыпная объемная масса песка - 1600 кг/м³. В качестве крупного заполнителя использовался гранитный щебень фракции 5-20 мм с насыпной объемной массой 1400 кг/м³.

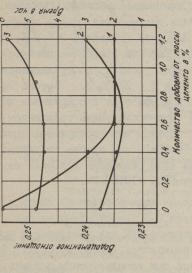
В качестве добавки использовался конденсированный карбоциклический олигомер С-3, производимый в виде опытных партий по временным техническим условиями НИИЖБа и НИИОПиК ТУ-6-I4-I9-205-78. В работе использовался 38 %-ный водный раствор добавки с плотностью II97 кг/м³. Добавки С-3 в бетонную смесь рассчитывались по количеству сухого вещества в процентах от массы цемента. Дозирование добавки осуществлялось вместе с водой затворения.

Смешивание компонентов бетона осуществлялось в лабораторном противоточном бетоносмесителе принудительного действия емкостью 50 л в течение 3 мин.



Фит. 1. Изменение В/И и расхода воды в бетонной смеси в зависимости от величины добавки С-3. Расход пемента - 450 кг/м, ОК - 5-6 см, состав смеси 1,0:1,50:2,56

OBEKN C-3. FACKOL NEMEHTA - 100 M.7M OK - 5-6 CM, COCTAB CMCCI 1,0:1,50:2,! (URMEHT: NECOK : MEGENE): 1) B/II GEPONHOR CMCCI! 2) снижение расхода воды с бетонной сме-



фиг. 2. Изменение В/Ц и сроков схватывания иементного теста нормальной густоты в зависимости от величины добавки С-3:

- 1) В/Ц теста нормальной густоты;
- ;) начало схватывания цементного теста;
 - конец схватывания цементного теста.

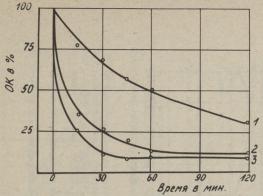
Изучение влияния величины добавки С-З проводилось при расходе цемента 450 кг/см 3 , удобоукладываемости бетонной смеси ОК = 5-6 см при изменении величины добавки от 0,4 до I,2 %. При выявлении взаимосвязи между прочностью бетона и использованным В/Ц, при добавке С-З 0,9 %, изготавливались бетоны с тремя разными расходами цемента — 350, 450 и 550 кг/м 3 при трех уровнях удобоукладываемости — ОК = 6-8 см, ОК = I-2 см и $\mathbb{X}=25-35$ с. Бетоны твердели в нормальных условиях и в условиях пропаривания по режиму 2+3+6+2 часа при 80 $^{\circ}$ С с последующим твердением в насыщенном влагой воздухе. Образцы для определения прочности изготовлялись размерами I0хI0хI0 см, причем результат испытания пересчитывался на кубы размерами I5хI5хI5 см в соответствии с требованиями ГОСТ I0I80-78.

Изменение В/Ц и расхода воды в бетонной смеси в зависимости от величины добавки С-3 представлено на фиг. І.При введении І,2 % С-3 необходимое В/Ц для обеспечения требуемой удобоукладываемости понизилось с 0,38 до 0,32. Водопотребность бетонной смеси при использовании добавки соответственно уменьшению В/Ц снизилась на 16 %.

Зависимость водопотребности теста на основе СзПЦ и сроков схватывания в зависимости от величины добавки С-3 приводится на фиг. 2. При добавлении до 0,6 % С-3 водопотребность цементного теста уменьшается и схватывание ускоряется. Дальнейшее же увеличение величины добавки С-3 больше не снижает водопотребности, а схватывание теста заметно замедляется. Это можно объяснить уменьшением скорости формирования структуры цементного камня [3].

Изменение удобоукладываемости бетонных смесей во времени представлено на фиг. З. При введении 0,6 и 0,9 %-ной добавки С-З бетонные смеси в течение I5 минут теряют значительную часть своей удобоукладываемости, соответственно 65 и 76 %. За это же время бетонные смеси, не содержащие добавки С-З, теряют до 25 % своей удобоукладываемости. Это можно частично объяснить более быстрым выделением воздуха из бетонной смеси с добавкой С-З и ускорением схватывания цемента.

Зависимость прочности бетона при сжатии от величины добавки представлена на фиг. 4 и 5. При твердении в нор-

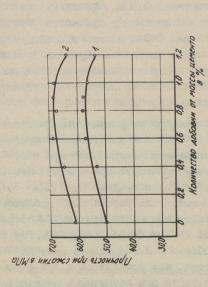


Фиг. 3. Изменение удобоукладываемости ОК бетонной смеси во времени. Расход цемента -450 кг/м³, ОК - 5-6 см, состав смеси 1,0:1,50:2,56 (цемент : песок : щебень): 1) без добавки: 2) добавка С-3 - 0,6 %;

3) добавка С-3 - 0.9 %.

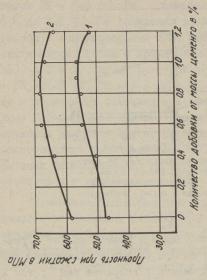
мальных условиях прочность бетона при сжатии растет с увеличением содержания добавки до 0,9 %, а при дальнейшем увеличении величины добавки прочность в возрасте как 7, так и 28 суток понижается. Максимальный прирост прочности бетона при сжатии для обоих возрастов примерно одинаков 0,9 %-ной добавке С-3 достигает 7,6 МПа. При твердении условиях пропаривания (фиг. 5) изменение прочности бетона при сжатии при введении добавки С-3 аналогично приведенному выше для бетонов нормального твердения. Прирост прочности пропаренного бетона при сжатии максимален при введении 0.9 %-ной добавки С-3. он составляет в возрасте І суток 9,0 МПа и в возрасте 28 суток - 9,5 МПа.

Взаимосвязь между прочностью при сжатии в В/Ц бетона нормального твердения без добавки и с добавкой С-3 приводится на фиг. 6. Из представленного видно, что при постоянном водоцементном отношении прочность при сжатии бетона с добавкой С-3 в возрасте 7 суток в среднем на 3 МПа стает от соответствующего показателя бетона без добавки. Такая же разница в показателях прочности при сжатии сохраняется у бетонов в возрасте 28 суток. Это свидетельствует о том, что при введении добавки С-3 гидратация цемента определенной мере замедляется, что проявилось и при изучении схватывания цементного теста при повышенных расходах добавки.



фиг. 4. Прочность бетона при сжатии в нормальных условиях тверпения от величины добавки С-3. Расхоп цемента - 450 кг/м, ОК - 5-6 см, состав смеси - 1,0:1,50:2,56 (пемент : песок : шебень):

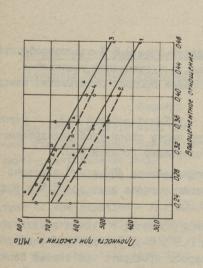
1) прочность в возрасте 7 суток; 2) прочность в возрасте 28 суток.



фиг. 5. Прочность при сжатии пропаренного при 80 °C бетона в зависимости от радичины побавки С-3. Расход цемента — 450 кг/м, ОК — 5-6 см, состав смеси — 1,0:1,50:2,56 (цемент : песок : шебень):

1) пручность после пропаривания в возрасте 1 суток;

 прочность после пропаривания в возрасте 28 оуток.



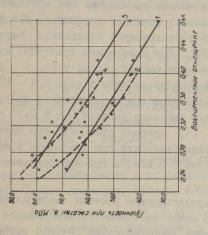
фиг. 6. Взаимосьязь между прочностью при сжагии и В/Ц твердевщих в нормальных условиях бего-

нов без добавки и с добавкой С-3; 1) бетон без добавки в возрасте 7 суток;

2) deron ces dodabko b bospacre / cyrok; 2) feron c dofabko 0,9 % C-3 b bospacre cyrok;

3) бетон без добавки в возрасте 28 суток; 4) бетон с добавкой 0,9 % С-3 в возрасте

28 суток.



фиг. 7. Взаимосвязь между прочностью при сжатии и В/Ш пропаренных при 80 °С бетонов без добавки и с добавкой С-3;

1) бетон без добавки в возрасте 1 суток; 2) бетон с добавкой 0,9 % С-3 в возрасте 1 суток:

3) бегон без добавки в возрасте 28 суток; 4) бегон с добавкой 0,9 % С-3 в возрасте 28 суток.

В случае пропаренных бетонов (фиг. 7) снижение прочности при сжатии и введении добавки С-3 в условиях одинакового водоцементного отношения при снижении В/Ц до 0,30 составляет 4,5 МПа. При дальнейшем уменьшении В/Ц прочность при сжатии бетонов с добавками начинает повышаться и, наконец, становится выше соответствующего показателя бетона без добавки при том же В/Ц. При этом можно отметить лучший эффект уплотнения бетонных смесей. Кроме того, в результате увеличения концентрации добавки в воде при В/Ц 0,30 становится более целесообразным использование пропаривания. За счет того, что введение добавки 0,9 % С-3 понижает В/Ц на 0,06 (фиг. 1), прирост прочности при сжатии в условиях равной удобоукладываемости при твердении в нормальных условиях составляет 7-8 МПа, а при пропаривании -9-10 МПа.

Таким образом, с использованием местных материалов при введении добавки С-З можно на основе сланцезольного портландцемента производить высокомарочные бетоны, которые после пропаривания удовлетворяют требованиям марки 600, а в возрасте 28 суток – требованиям марки 700.

Заключение

С увеличением добавки С-3 до 0,6 % водопотребность цементного теста понижается, и схватывание ускоряется. При дальнейшем увеличении добавки процесс схватывания замедляется.

При введении 0,6 и 0,9 %-ной добавки С-3, бетонные смеси теряют значительную часть своей удобоукладываемости быстрее, чем смеси, не содержащие добавки С-3.

В бетонах при расходе цемента $450~\rm kr/m^3$ введение добавки обеспечивает снижение расхода воды до 16~% и водоцементного отношения до 0.06.

Оптимальной величиной добавки, с точки зрения прочности, является добавка 0,9% С-3, при которой расход воды снижается на 14%, а прирост прочности при сжатии составляет до 10 МПа.

При одинаковом водоцементном отношении прочность при сжатии бетона нормального твердения с добавкой С-З в сред-

нем на 3 МПа отстает от соответствующего показателя бетона без добавки.

У пропаренных бетонов прочность при сжатии зависит от принятого водоцементного отношения: в сравнении с бездобавочным бетоном при B/IJ > 0,30 он оказывается ниже, а при B/IJ < 0,30 выше.

Литература

- I. Хайн А.А., Кикас В.Х., Кийвет Г.Ю. О методике определения гидравлической активности сланцезольного портландцемента.-Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1971, № 308, с. 105—130.
- 2. К и к а с В.Х. Основы получения эффективных зольных портландцементов и их значение для народного хозяйства. Тезисы докладов. Таллин, 1981.
- 3. Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества, их значение и применение в нефтяной промышленности. М., 1978.

A. Hain, R. Puntso

On the Use of Super-Plastificator S-3 in the Oil-Shale Fly-Ash Portland Cement Concretes

Summary

The article deals with the properties of the oil-shale fly-ash Portland cement pastes and concretes with an additive of super-plastificator S-3.

With an increase of the S-3 content in cement paste, its water consumption considerably decreases (down to the content of the additive - 0,6%). The decrease is accompanied by the acceleration of the setting of the cement paste. With the increase of the amount of S-3 over 0,6%, the setting of the paste will slow down.

The maximum rise of the compressive strength obtained was about 10 MPa, the content of the additive being 0,9 %.

Содержание

I.	Х.Ф. Йоон, В.Х. Кикас. Влияние добавки разных фракций зол твердых топлив на морозостойкость золопортландцементных бетонов	3
2.	$X.\Phi.$ Йоон. Механизм разрушения золопортландцементных бетонов при попеременном замораживании-оттаивании при -50 °C	19
3.	Э.D. Пиксарв, М.Г. Розенберг. Влияние добавки трепела на стойкость сланцезольно-портландце-ментных бетонов в сульфатных растворах	37
4.	Э.И. Уусталу, В.Х. Кикас, Р.Л. Вихвелин. Сравнение прочностных показателей цементов разного зернового состава при нормальном твердении и при пропаривании	49
5.	Э.И. Уусталу, Р.Л. Вихвелин. О влиянии режима пропаривания на прочностные показатели цементов разного зернового состава	59
6.	Ю.Г. Расс, С.И. Грабко. Сульфоалюминатное рас- ширение мелкозернистого бетона на сланцезоль- ном цементе в зависимости от содержания ангид- рита в сланцевой золе	69
7.		8T



ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ Труды ТПИ № 548 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Под общей ред. засл. деят. науки и техники ЭССР, д-ра техн. наук, проф. В.Х. Кикаса

Изучение золы сланца-кукерсита XII Редактор Л. Микли. Техн. ред. М. Тамме Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 01.04.83 Подписано к печати 06.10.83 Формат 60х90/16. Печ. л. 5,75 + 0,25 прил. Уч.-изд. л. 4,8 Тираж 300. МВ-08830. Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 666. Цена 75 кол.



Hind 75 kop.